

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería de Materiales

**PROTOCOLO PARA LA PREDICCIÓN DEL
COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ESCALA
MACROSCÓPICA DE MATERIALES COMPUESTOS**



Memoria y Anexos

Autor: Gemma Rovira Pauné
Director: Joan Josep Roa Rovira
Co-Director: Hossein Besharatloo
Convocatoria: Junio 2018

Resum

El Ti(C,N)-FeNi és un material compost amb una microestructura heterogènia que pertany a la família dels metalls súper durs. El material dur per excel·lència és el metall dur (WC-Co), però aquest presenta una problemàtica greu de salut; el lligant metàl·lic afecta a l'hemoglobina B12 i pot produir greus problemes de salut durant el conformat d'aquestes peces. Per aquest motiu i també degut a l'encariment del cost de les partícules ceràmiques de WC, sorgeix la necessitat de trobar un nou material que en els propers anys sigui un substitutiu del WC-Co. En aquest sentit, el Ti(C,N)-FeNi pot ser un bon candidat, ja que el compost presenta unes bones propietats mecàniques. No obstant això, l'avaluació directa de la resposta a petita escala d'aquest materials es força limitada. El present treball final de grau té com a objectiu realitzar un estudi de les propietats mecàniques a escala local i una caracterització microestructural tant en 2D i en 3D mitjançant l'observació de la microestructura, tant a nivell superficial com a nivell volumètric realitzant una tomografia 3D emprant la tècnica de feix d'ions focalitzat i realitzant la reconstrucció emprant el programa AVIZO 9.1, respectivament. L'objectiu final a llarg plaç d'aquest treball final de grau és la realització d'un protocol per poder predir el comportament de materials compostos mitjançant un anàlisi per elements finits, emprant un programari tipus ABACUS i predir el comportament del material compost a compressió. Per a desenvolupar aquesta metodologia, el coneixement tant dels paràmetres microestructurals com micromecànics és necessari i d'aquesta manera poder dissenyar noves microestructures amb propietats microestructurals i mecàniques iguals o superiors al WC-Co a partir de poc material i abaratir el cost associat al disseny i producció de noves microestructures

Resumen

El Ti(C,N)-FeNi es un material compuesto con una microestructura heterogénea que pertenece a la familia de los metales superduros. El material duro por excelencia es el metal duro (WC-Co), pero este presenta una problemática grave de salud; el ligante metálico afecta la hemoglobina B12 y puede producir graves problemas de salud durante el conformado de estas piezas. Por este motivo y también debido al aumento del coste de las partículas cerámicas WC surge la necesidad de encontrar un nuevo material que en los próximos años sea un substitutivo de WC-Co. En este sentido, el Ti(C,N)-FeNi puede ser un buen candidato, ya que el compuesto presenta unas buenas propiedades mecánicas. No obstante, la evaluación directa de la respuesta a pequeña escala de estos materiales bastante limitada. El presente trabajo fin de grado tiene como objetivo realizar un estudio de las propiedades mecánicas a escala local y una caracterización microestructural tanto en 2D como en 3D mediante la observación de la microestructura tanto a nivel superficial como a nivel volumétrico mediante una tomografía 3D utilizando la técnica de haz de iones focalizados y realizando una reconstrucción utilizando el programa AVIZO 9.1, respectivamente. El objetivo final a largo plazo de este trabajo final de grado es la realización de un protocolo para poder predecir el comportamiento de materiales compuestos mediante un análisis por elementos finitos empleando un programario tipo ABACUS y predecir el comportamiento del material compuesto a compresión. Para desarrollar dicha metodología, el conocimiento tanto de los parámetros microestructurales como micromecánicos es necesario y de esta manera poder diseñar nuevas microestructuras con estas propiedades microestructurales y micromecánicas iguales o superiores al WC-Co a partir de poco material y de esta manera reducir el coste del diseño y producción de nuevas microestructuras.

Abstract

Ti(C,N)-FeNi is a material made of a heterogeneous microstructure that belongs to the superhard metal family. The main superhard material is the cemented carbide (WC-Co). However, this metal has a serious health problem. The metallic binder affects the haemoglobin B12 and it is able to cause serious health problems during the shaping of these parts. For this reason and also due to an increase of ceramic particles cost, it arises the need of finding out a new material that substitutes WC-Co the next few years. In this regard, Ti(C,N)-FeNi may be a suitable candidate since this compound shows good mechanical properties. Nevertheless, direct evaluation of the small-scale response of these materials is quite limited. This Bachelor's degree project is aimed to perform a study of the mechanical properties at local scale and a microstructural characterization in 2D and 3D dimension through observing the microstructure at both surface and volumetric level by a 3D by means of the focused ion beam technique and performing the reconstruction using the AVIZO 9.1 program, respectively. The final long-term goal of this final degree project is the realization of a protocol to predict the behavior of composite materials through an analysis of finite elements using ABACUS software and to predict the behavior of composite material under compression. In order to develop this methodology, the knowledge of both microstructural and micro-mechanical parameters is necessary. In this way, this knowledge will enable to design new microstructures with microstructural and mechanical properties, equal to or higher than the WC-Co, from little material and to reduce the associated cost of the design and the production of new microstructures.



Agradecimientos

Un agradecimiento especial por la constante ayuda y el apoyo recibido por parte de mi director del trabajo de final de grado (TFG) Joan Josep Roa, que sin su ayuda y su dedicación, no habría escogido este proyecto y no hubiera descubierto los métodos más novedosos para la caracterización de los materiales compuestos.

Gracias a Hossein Besharatloo por el apoyo constante durante todo el proyecto y por suministrarme toda la información necesaria para poder llevar a cabo dicho TFG.

Quería también agradecerle al Dr. Miquel Turón quien, desinteresadamente, me ayudo con todas las dudas surgidas durante la reconstrucción tridimensional con el software AVIZO 9.1.





Glosario

APT: Tomografía de sonda atómica (Atom-Probe Tomography).

EDC: Método del diámetro del círculo equivalente (Equivalent Circle Diameter).

C: Rigidez.

C_f: Rigidez de la máquina.

C_m: Rigidez del material.

CSM: Medición de dureza continua (Continuous Stiffness Measurement)

Co: Cobalto.

COD: Coeficiente de determinación (Coefficient of determination).

d_{grano}: Diámetro de grano.

E: Módulo elástico.

Fe: Hierro.

FIB: Haz de iones focalizados (Focused Ion Beam).

FIB/FESEM: Combinación de FIB/microscopia electrónica de barrido de alta resolución (Field Emission Scanning Microscopy, FESEM o sistema Dual-Beam).

Ga⁺: Iones de Galio.

H: Dureza.

h: Profundidad.

h_c: Profundidad de contacto durante la aplicación de la carga máxima.

h_f: Profundidad final.

h_m: Profundidad máxima.

ITT: Técnica de Indentación Instrumentada o Nanoindentación (Instrumented Indentation Technique).

λ : Camino libre medio (Mean free path).

LIM: Método de intersección lineal (Linear Intercept Method).

LIMS: Fuente de iones de metal líquido (Liquid Metal Ion Source).

MO: Microscopio óptico.

Ni: Níquel.

P: Carga aplicada.

P_m : Carga máxima aplicada.

S: Rigidez.

SEM: Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope).

TC: Tomografía computarizada (Computed Tomography).

TEM: Microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope).

Ti(C,N): Carbonitruro de titanio.

Ti(C,N)-FeNi: Compuesto de carbonitruro de titanio con una aleación metálica de hierro/níquel.

v : Fracción volumétrica de las fases constituyentes.

Índice

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	V
GLOSARIO	VII
1. PREFACIO	11
1.1. Origen del trabajo y motivación.....	11
1.2. Requerimientos previos	12
2. INTRODUCCIÓN	13
2.1. Ti(C,N)-(Fe,Ni)	13
2.1.1. Estructura cristalina	14
2.1.2. Proceso de producción.....	15
2.1.3. Propiedades	17
2.1.4. Aplicaciones	17
3. OBJETIVOS DEL TRABAJO	19
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES	20
4.1. Materiales.....	20
4.1.1. Microestructura del Ti(C,N)-FeNi	20
4.1.2. Preparación superficial de las muestras	20
4.2. Caracterización microestructural.....	21
4.2.1. Parámetros microestructurales: 2D	21
4.3. Caracterización mecánica: Técnica de indentación instrumentada o Nanoindentación	23
4.3.1. Ventajas / Inconvenientes de la técnica de indentación	23
4.3.2. Descripción del dispositivo de indentación.....	24
4.3.3. Curva carga-desplazamiento o P-h.....	27
4.3.4. Mecanismos de contacto	28
4.4. Caracterización mecánica: método estadístico para la determinación de las propiedades.....	30
4.5. Caracterización microestructural.....	31

4.5.1.	Microscopia electrónica de barrido	31
4.5.2.	Técnica de reconstrucción microestructural 3D	34
4.6.	Tomografía FIB	40
4.6.1.	Preparación.....	40
4.6.2.	Software AVIZO 9.1	41
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS	46
5.1.	Análisis microestructural: comparación 2D con 3D.....	46
5.1.1.	Tamaño medio de los granos	46
5.1.2.	Fracción volumétrica	47
5.1.3.	Camino libre medio del aglutinante metálico, FeNi	48
5.1.4.	Reconstrucción 3D con AVIZO 9.1.....	49
5.2.	Análisis microestructural: Nanoindentación	51
6.	ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	55
7.	CONCLUSIONES	56
8.	TRABAJO FUTURO	57
9.	PRESUPUESTO	58
10.	BIBLIOGRAFÍA	61

1. Prefacio

1.1. Origen del trabajo y motivación

Actualmente, cuando un fabricante desea diseñar un nuevo material, debe de realizar muchas muestras/ensayos (prueba/error) hasta que es capaz de diseñar una microestructura óptima para una determinada aplicación; que hace que se encarezca el proceso de diseño microestructural. Mediante este trabajo final de grado (TFG), se pretende desarrollar un protocolo de trabajo que con poca cantidad de material se pueda predecir el comportamiento del material bajo compresión a escala macroscópica y de esta manera poder simular la curva tensión-deformación del material compuesto. Mediante dicha metodología se pretende producir una reducción considerable tanto del coste de producción como del tiempo requerido en el diseño de nuevas microestructuras y de ensayo, ya que a día de hoy para que sea reproducible es requerido el ensayo de una elevada cantidad de probetas.

Para ello, se combinará técnicas avanzadas de caracterización (tanto a nivel microestructural como micromecánico) con la simulación numérica y de esta manera sacar como output la curva de tensión-deformación bajo compresión. Para ello, tanto los parámetros microestructurales como micromecánicos serán utilizados como input en el proceso de simulación numérica. Este proceso se puede realizar gracias a la combinación del FIB/FESEM, también llamado Sistema Dual-Beam que permite realizar cortes sucesivos y observación de la microestructura de interés de manera sucesiva y de esta forma poder reconstruir un volumen real del material compuesto en 3D. Lo que se consigue es disponer de una réplica real de la microestructura del material en formato digital. Las propiedades mecánicas de la estructura de estudio e incluidas como inputs en el modelo matemático, serán determinados a escala micro (determinación de las propiedades del material compuesto) y submicrométrica (determinación de las propiedades constitutivas de cada fase por separado) combinando la técnica de Nanoindentación con el método estadístico propuesto por Ulm y Constantínides.

La **motivación** de este TFG se puede resumir como: ***desarrollar un protocolo de trabajo para predecir el comportamiento macroscópico de microestructuras heterogéneas bajo solicitaciones mecánicas de compresión.*** La **Figura 1.1** muestra un esquema representativo de la metodología propuesta en este TFG para predecir el comportamiento mecánico de nuevas microestructuras a escala macroscópica y que se pretende validar a través de este TFG.

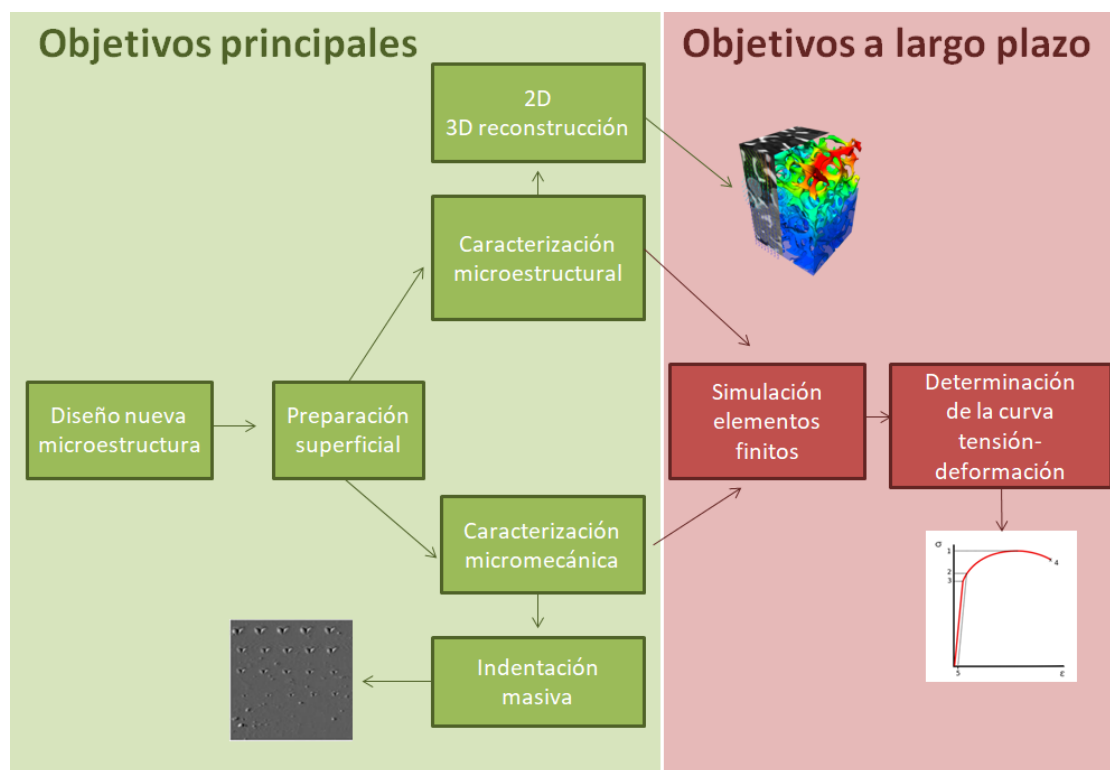


Figura 1.1. Esquema resumen del TFG (en verde los objetivos principales del TFG a realizar y en rojo el objetivo a realizar a largo plazo).

1.2. Requerimientos previos

Para la realización de este TFG se precisan de los siguientes conocimientos básicos:

- i) Nociones básicas de los materiales compuestos; para conocer su comportamiento tanto a nivel microestructural como mecánico de cada uno de los constituyentes, así como la respuesta del material compuesto.
- ii) Metodología tradicional para la caracterización microestructural del material, y de esta manera poder determinar el tamaño de partícula, el camino libre medio, etc., mediante el método de intercepción lineal, entre otros.
- iii) Visión tridimensional y conocimientos básicos de programación para la reconstrucción de estructuras 3D, a partir de la reconstrucción tomográfica realizada mediante FIB/FESEM.
- iv) Conocimiento básico de mecánica de contacto en materiales compuestos.
- v) Conocimiento básico del término dureza y como el campo de deformación plástica; así como el campo la dureza se puede ver afectada al interactuar con segundas fases (*regla de las fases*).
- vi) Conocimiento de los mecanismos de deformación plástica y confinamiento del campo de deformación plástica.
- vii) Conocimiento de programas de simulación numérica, ANSYS/ABACUS/...

2. Introducción

Durante los últimos años, se ha focalizado el esfuerzo en la generación de un material compuesto con unas propiedades mecánicas y microestructurales similares a las del metal duro, WC-Co. En este TFG, se presenta el estudio sistemático realizado a uno de los candidatos compuesto a ser un posible sustituto del WC-Co. En este caso el material de estudio es un material compuesto, constituido por partículas cerámicas de refuerzo de carbonitruro de titanio, $Ti(C,N)$ y una aleación metálica de hierro-níquel, FeNi, que actúa como aglutinante. En dicha microestructura se realizará una tomografía 3D mediante FIB/FESEM y posteriormente, se realizará una reconstrucción 3D mediante el software AVIZO 9.1, el cual nos permite caracterizar los parámetros microestructurales de una microestructura real en 3D y de esta manera poder conocer la geometría real de las partículas cerámicas de $Ti(C,N)$ así como la geometría del aglutinante metálico empleado. Posteriormente, mediante la técnica de nanoindentación, se pretende determinar las propiedades mecánicas del material compuesto, así como la dureza intrínseca de cada una de las fases que lo constituyen a escala micro- como submicrométrica, respectivamente. Finalmente, a partir de una estructura 3D reconstruida mediante AVIZO 9.1 y del conocimiento de las propiedades mecánicas de cada una de las fases por separado, se predecirá el comportamiento mecánico a escala macroscópica bajo compresión del material compuesto mediante ABACUS y de esta manera poder obtener la curva tensión-deformación a escala macroscópica así como observar los principales mecanismos de daño inducido durante la compresión de un determinado volumen representativo de la microestructura real.

A lo largo de esta sección, se comentará brevemente el material y de esta manera se presentará la estructura cristalina para cada una de las fases que lo constituyen, propiedades, etc, con el objetivo final de facilitar al lector el correcto entendimiento de este TFG.

2.1. $Ti(C,N)$ -(Fe,Ni)

Los carburos cementados presentan una estructura heterogénea, constituida principalmente por dos fases, cerámicas y metálicas, que son absolutamente diferentes en términos de naturaleza química y propiedades mecánicas. El constituyente cerámico induce al compuesto una elevada dureza, resistencia al desgaste, elevado módulo de Young y una elevada resistencia a la oxidación. Por otro lado, el ligante metálico mejora su tenacidad a la fractura¹.

Recientemente ha habido un creciente interés en encontrar materiales sustitutos para los carburos cementados convencionales, WC-Co. Dicho material, es considerado un material imprescindible para la mecanización de materiales duros, el problema es que sus recursos son restringidos. El cobalto (Co) es un material usado en muchos de los componentes electrónicos actuales y además de esta demanda, el Co es usado también para las baterías de los coches

electicos. Si se suma que las minas con más Co están en la República Democrática del Congo, que es un país que sufre una gran inestabilidad política, las existencias de Co podrían no ser suficientes para cubrir toda la demanda mundial. Otro inconveniente es que, según estudios recientes, se ha demostrado que una alta exposición o contacto con el Co puede generar una reacción tóxica con el cuerpo². Esta ocurre durante el proceso de conformado a partir de polvo de carburo de wolframio (WC) al que se agrega cobalto (Co) metálico. Los humanos entran principalmente en contacto con partículas de WC y Co cuando manejan el material en forma de polvo o durante el rectificado de piezas de trabajo. Las partículas del ligante metálico, con unas dimensiones del orden de unos nanómetros que se liberan durante estos procesos pueden afectarnos por inhalación o en contacto con la piel. Las nanopartículas reducen la existencia de hemoglobina B12. Esta vitamina ayuda a crear glóbulos rojos por lo tanto, si se reduce puede no llegar suficiente oxígeno para el correcto funcionamiento del cuerpo. Además, las partículas de Co al inhalarse quedan retenidas en los pulmones evitando el correctamente funcionamiento de ese. Por esas dos razones en pacientes específicos y con altos niveles de Co en el organismo, pueden llegar a tener problemas respiratorios como por ejemplo asma, entre otros. Por las razones explicadas anteriormente, el Ti(C,N)-FeNi es un material nuevo que ha surgido para la necesidad de encontrar un sustituto al WC-Co³.

2.1.1. Estructura cristalina

Tanto las partículas cerámicas como el aglutinante metálico, presentan una estructura cúbica centrada en las caras, ver **Figura 2.1**. Cabe mencionar que debido a la estructura que presentan ambas fases, las propiedades mecánicas no dependen de la orientación cristalina siendo este material isotrópico.

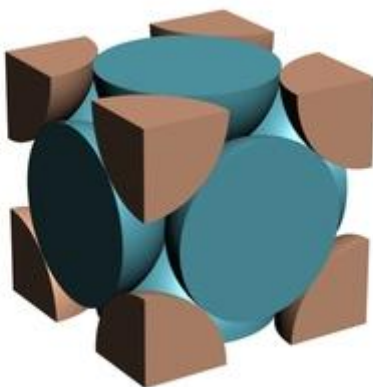


Figura 2.1. Esquema de una estructura cúbica centrada en las caras⁴.

2.1.2. Proceso de producción

Un esquema general del proceso de producción del material de estudio se muestra de manera esquemática en la **Figura 2.2**:



Figura 2.2. Esquema general de la producción de materiales compuestos.

A continuación, cada una de las etapas utilizadas en el proceso de producción de materiales compuestos se describe brevemente a continuación:

- i) **Materia prima:** Para producir el material compuesto de interés, se parte de los polvos comerciales de cada uno de los constituyentes con una determinada granulometría, dependiendo de la aplicación final.
- ii) **Molienda:** Es la etapa inicial donde se mezclan los polvos de partida, inhibidores de crecimiento de grano y el aglutinante orgánico, en condiciones que aseguren una elevada heterogeneidad. La molienda suele llevarse a cabo en un medio líquido para mejorar la dispersión del polvo, y evitar la subida de temperatura que provoque la reacción del polvo con el oxígeno de la atmósfera. Esta reacción con oxígeno puede minimizarse efectuando posterior a la molienda, un secado del polvo en atmósfera inerte y de esta manera evitar la generación de óxidos metálicos⁵.
- iii) **Compactación:** La compactación del polvo es una parte importante del proceso ya que permite darle una forma próxima a la final y otorga al compacto resistencia mecánica. Los polvos con una granulometría del orden de pocos nanómetros, presentan problemas de compactación debido a su mayor área superficial, que hace que se requieran presiones de compactación superiores para alcanzar valores de densidades en verde adecuados. Si la densidad en verde no es adecuada, la pieza final tendrá una mayor contracción y será difícil obtener las dimensiones finales deseadas con una densidad final superior al 99 %.

iv) **Desparafinado/Presinterización:** En esta etapa se elimina el ligante orgánico añadido a los polvos como agente lubricante para facilitar el prensado y dar resistencia mecánica en el proceso de compactación en verde. La técnica usual es la volatilización de la parafina por calentamiento del compacto en atmósfera de H_2 o en vacío. Es muy importante eliminar la parafina completamente sin causar ningún cambio físico o químico dentro del compacto. Normalmente desparafinado y la presinterización se realizan en una única etapa. La etapa de presinterizado cumple la función de otorgar al compacto una mínima resistencia mecánica que permita su preformado sin que el compacto se rompa, es decir, su mecanizado hacia la forma casi final de la pieza, sin exceder un valor de resistencia tal que desgaste innecesariamente la herramienta de corte y de desbaste⁶.

v) **Sinterización:** La densificación del material se produce en el proceso de sinterizado, que convencionalmente se realiza en fase líquida. En un ciclo de sinterización típico de metal duro se distinguen 5 etapas (ver **Figura 2.3**)⁵:

- 1) Rampa y mantenimiento de desparafinado a los 450-500°C (si el compacto no ha sido sometido antes a un ciclo de presinterizado).
- 2) Rampa de calentamiento.
- 3) Isotherma a una temperatura de unos 1000 °C con el fin de reducción de óxidos.
- 4) Rampa de calentamiento y reducción de óxidos.
- 5) Isotherma a 1450 °C que asegure la formación de la fase líquida para densificar.

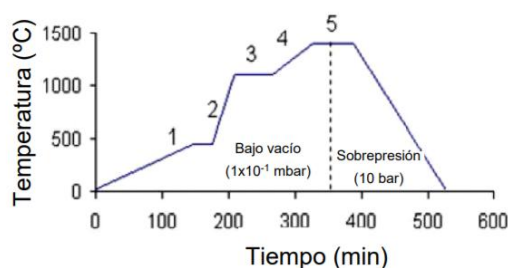


Figura 2.3. Ciclo típico de sinterización del metal duro⁵.

2.1.3. Propiedades

Entre los materiales compuestos inorgánicos, cerámico-metal, el carbonitruro de titanio, Ti(C,N), ha llamado la atención en un intento para reemplazar los metales duros tradicionales de WC-Co. A pesar de su resistencia a la flexión relativamente menor en comparación con los metales duros, los cermets basados en Ti(C,N) tienen una excelente y única combinación de propiedades físicas tales como alto punto de fusión, dureza a alta temperatura, resistencia al desgaste y a la oxidación y conductividad térmica, tal como se puede observar en las **Tablas 2.1 y 2.2**, para el material compuesto así como para cada uno de los constituyentes, respectivamente. Todas estas características hacen que este tipo de metales se adapten bien a los requisitos para piezas de desgaste de alto rendimiento y así como herramientas de corte.

Tabla 2.1. Tabla resumen de las principales propiedades a escala macroscópica de los materiales compuestos de WC-Co, Ti(C,N)-FeNi ^{7,8,9}.

<i>Material</i>	<i>Densidad (g·cm⁻³)</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Módulo de Young (GPa)</i>	<i>Conductividad térmica (W·K⁻¹·m⁻¹)</i>	<i>Máxima temperatura de trabajo (°C)</i>
WC-Co	10-15	8-20	500-700	30-110	600
Ti(C,N)-FeNi	5,43	18	440-480	40-43	400

Tabla 2.2. Tabla resumen de las principales propiedades a escala submicrométrica de cada uno de los constituyentes que forman los materiales compuestos de estudio ^{8,10,11,12}.

<i>Fase</i>	<i>Densidad (g·cm⁻³)</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Módulo de Young (GPa)</i>	<i>Conductividad térmica (W·K⁻¹·m⁻¹)</i>
WC	14,95	20-30	550	84,02
Co	8,9	2-8	209	100
Ti(C,N)	5,1	600	270-400	42,3
Fe	7,9	1690	21	80,2
Ni	8,9	2140	200	90,7

Las propiedades mecánicas de estos compuestos son en gran parte influenciado por diferentes parámetros, como la composición de la fase aglutinante, la adición de carburos secundarios, el tamaño de polvos de partida, como la ruta de procesamiento, etc.¹³.

2.1.4. Aplicaciones

Hasta la fecha, los cermets basados en Ti(C,N) han recibido una atención significativa, siendo considerados como uno de los candidatos más prometedores para substituir los carburos cementados, WC-Co. En este sentido, los materiales compuestos han sido ampliamente utilizados para preparar compuestos cerámicos avanzados aplicados en diferentes sectores industrias tales

como: eléctricas, electrónicas, automotrices y refractarias, gracias a su excelente y única combinación de propiedades físicas y mecánicas presentadas en las **Tablas 2.1 y 2.2**¹⁴.

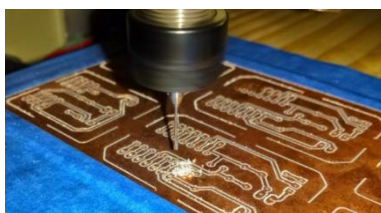
Los metales duros se utilizan en herramientas extremadamente resistentes al desgaste para cortar, taladrar, fresar y torneear metales, plásticos, madera, vidrio, piedra y materiales compuestos. Todas estas aplicaciones trabajan a elevada temperatura ($\sim 600 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$), por ello, estos materiales deben ser resistentes a elevada temperatura, resistentes a la corrosión y mantener prácticamente invariante sus propiedades mecánicas. Este tipo de materiales tienen uso en una gama amplia de aplicaciones tales como¹⁵:

- a) **Herramientas de corte** para diversos materiales (metal, plástico, madera, vidrio, piedra, etc.), ver **Figura 2.4.a**.
- b) **Micro taladros** para placas de circuitos impresos, ver **Figura 2.4.b**.
- c) **Herramientas** para fresado, torneado, embutición profunda, prensado y para el procesamiento final de superficies de herramientas, ver **Figura 2.4.c**.
- d) **Piezas de desgaste**, cuchillos de papel, rodillos y bobinas de trefilado, ver **Figura 2.4.d**.
- e) **Herramientas de minería y construcción de carreteras**, ver **Figura 2.4.e**.

a)



b)



c)



d)



e)



Figura 2.4. Ejemplos de aplicaciones de herramientas de WC-Co, **a)** herramientas de corte, **b)** microtaladros, **c)** bobinas de trefilado, **d)** herramientas de torneado y **e)** herramientas de minería^{16,17,18,19,20}.

3. Objetivos del trabajo

El objetivo general de este trabajo final de grado (TFG) pretende establecer un protocolo para poder predecir el comportamiento mecánico a escala macroscópica a partir de la realización de un estudio minucioso de la microestructura y de las propiedades micromecánicas de cada uno de los constituyentes. Para ello, los siguientes objetivos secundarios deben realizarse:

- 1) Determinar los parámetros microestructurales de las partículas cerámicas de refuerzo Ti(C,N) como del aglutinante metálico, tanto en 2D como en 3D, a nivel superficial como volumétrico, respectivamente.
- 2) Generar una reconstrucción 3D con AVIZO 9.1 a partir de las imágenes tomadas con FIB/FESEM y de esta manera poder caracterizar microestructuralmente el material compuesto de estudio.
- 3) Determinar las propiedades microestructurales usando los datos obtenidos mediante la reconstrucción 3D realizada mediante FIB/FESEM y compararlo con los datos obtenidos mediante el análisis microestructural realizado en 2D.
- 4) Determinar las propiedades micromecánicas del material compuesto, así como de las fases constitutivas mediante ensayos de nanoindentación.

Como objetivo a realizar a largo plazo:

- 1) Mallar la microestructura reconstruida en 3D e introducir los datos micromecánicos obtenidos a escala micrométrica (**objetivo secundario 4**) y obtener la curva tensión-deformación a escala macroscópica bajo compresión.

4. Métodos experimentales

4.1. Materiales

La muestra de estudio ha sido suministrada por la Universidad Carlos III de Madrid. Concretamente, el cermet suministrado presenta la siguiente composición química: 85 %vol. de Ti(C,N) y 15 %vol. de FeNi.

4.1.1. Microestructura del Ti(C,N)-FeNi

Los carbonitruros se fabrican mediante reducción carbotérmica y nitruración del óxido de titanio a altas temperaturas en un horno de vacío. Subsecuentemente, se controla la granulometría mediante un proceso de molienda. El polvo fabricado según este procedimiento presenta una morfología esférica y una granulometría especialmente estrecha²¹. Tal y como se observa en la **Figura 4.1**, la microestructura FESEM es altamente heterogénea, en ella se puede observar porosidad generada durante el proceso de sinterización así como una distribución bimodal de partículas de refuerzo, Ti(C,N).

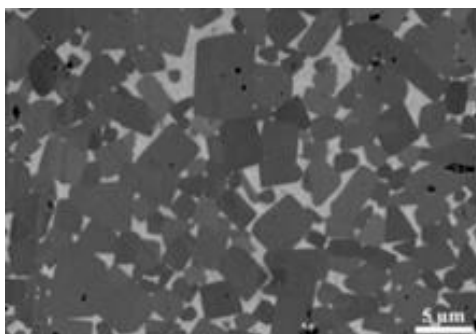


Figura 4.1. Microestructura FESEM del compuesto de Ti(C,N)-FeNi¹.

4.1.2. Preparación superficial de las muestras

La muestra de estudio ha sido suministrada en forma de disco por la Universidad Carlos III de Madrid. Posteriormente, se ha cortado con un disco de diamante usando la cortadora, del modelo Isomet 4000 (Buehler), y obteniendo unas probetas finales con unas dimensiones de 0,5 x 1,0 mm.

Posteriormente, las probetas han sido embutidas en una embutidora, del modelo LaboPress-3 (Struers), usando una resina termoplástica (Polyfast de Struers) con el objetivo de acondicionar la superficie de las muestras de estudio y obtener una superficie plano paralela. Las condiciones de fuerza aplicada, tiempo y temperatura durante el proceso de embutición son:

- i) **proceso de calentamiento** → 20 N durante 6 min. a 180°C
- ii) **proceso de enfriamiento** → 0 N durante 3 min. a 20°C. Utilizando un flujo constante de agua alrededor del molde como fluido refrigerante.

Posteriormente, se ha procedido a pulir las dos muestras de estudio. Durante el proceso de pulido se aplicó una velocidad de pulido de 150 rpm constante a 15 N de carga aplicada. El siguiente esquema resume el proceso de pulido utilizado:



Figura 4.2. Esquema resumen de los pasos de pulido usados para este TFG.

4.2. Caracterización microestructural

4.2.1. Parámetros microestructurales: 2D

A continuación, los parámetros más importantes para caracterizar cuantitativamente la microestructura de un material compuesto son brevemente explicados:

i) **Fracción volumétrica de fases:**

El contenido de fracción volumétrica de fases (v) es muy importante para las propiedades finales que se desean obtener. La dureza (H) y el módulo elástico (E) del compuesto Ti(C,N)-FeNi decrece cuando aumenta la fracción volumétrica del ligante metálico. Por eso, dependiendo del porcentaje el material tendrá diferentes propiedades finales²².

ii) **Tamaño medio de ligante:** El tamaño medio de ligante, depende fuertemente de las condiciones y del proceso de sinterización, la presencia de inhibidores del crecimiento de grano y de la distribución de tamaño del polvo puede inducir a un crecimiento exagerado del tamaño medio final²³.

- iii) Camino libre medio del ligante:** El camino libre medio (λ) es la medida del grosor medio del ligante, se define como la media aritmética de la distancia entre intercaras carburo/matriz. Es el parámetro más importante para la caracterización de la geometría del ligante y en la resistencia al desgaste por abrasión²⁴.

A continuación, se describe brevemente la metodología utilizada para caracterizar la microestructura del material compuesto en 2D. Para ello, se han tomado un total de cinco imágenes de microscopia electrónica de alta resolución.

4.2.1.1. Método de intercepción lineal

Actualmente los dos métodos más utilizados para determinar el tamaño de grano de los materiales compuestos son:

- i) Medición de un diámetro de círculo equivalente (ECD, Equivalent circle diameter).
- ii) Método de intersecciones lineales (LIM, Linear intercept method).

El principal inconveniente del EDC es que esta normalizado según materiales y en nuestro caso al ser un material poco estudiado, no se puede usar este método para calcular el tamaño de grano²⁵.

El método LIM se basa en la cantidad promedio de intercepciones a través de cada cristal/grano a lo largo de una línea dibujada a través de la superficie del material. Consiste en dibujar una serie de líneas tanto horizontales como verticales paralelas y equidistantemente separadas realizadas en una imagen de microscópica. Posteriormente, se debe medir la longitud de los carburos cruzados por cada línea, tal como se observa en la **Figura 4.3**. Usando la **ecuación 4.1**, se obtiene el tamaño de grano, donde d_{grano} es el diámetro del grano y n es el número de intercesiones²⁵:

$$d_{grano} = \frac{\text{longitud línea}}{n} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

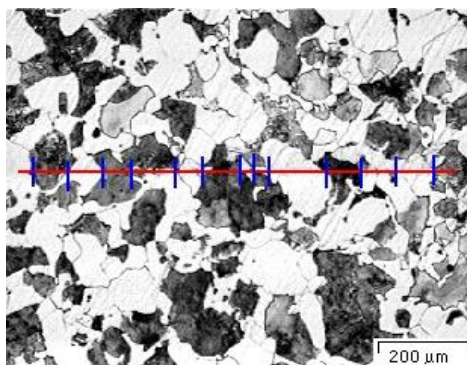


Figura 4.3. Ejemplo de LIM²⁵.

Se repite la medición en varias orientaciones (tanto horizontalmente como verticalmente) y se calcula el error asociado a la medida con la **ecuación 4.2**, donde σ_d es la desviación estándar de todas las medidas de d que se hicieron y N es la cantidad de granos²⁵:

$$s = \frac{\sigma_d}{\sqrt{N}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

4.3. Caracterización mecánica: Técnica de indentación instrumentada o Nanoindentación

El ensayo de indentación instrumentada o nanoindentación se basa en presionar un indentador sobre la superficie del material de estudio, con una determinada carga (P), dejando una huella residual sobre el material. Dependiendo de la carga máxima aplicada (P_{\max}) y de la geometría de la huella residual, se puede obtener el valor de la dureza (H) que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima. Los ensayos de indentación instrumentada (Instrumented indentation technique, ITT) o nanoindentación, fue desarrollada para determinar las propiedades mecánicas (tanto la dureza como el módulo de elasticidad) del material sin la necesidad de medir la huella residual ya que esta era del inferior a los 1000 nm^{26,27}. Cabe destacar que la carga de trabajo puede oscilar entre 50 nN y 650 mN. La resolución teórica en desplazamiento del equipo de trabajo es $< 0,01$ nm y la resolución teórica de carga aproximadamente de 50 nN.

Los ensayos de dureza instrumentada fueron desarrollados para evitar medir el área de contacto dado que a los valores de carga empleados la medida de las diagonales es una tarea difícil. Los primeros trabajos experimentales se realizaron de manera sistemática hacia finales de los años 70 y durante los inicios de la década de los ochenta^{28,29,30}.

4.3.1. Ventajas / Inconvenientes de la técnica de indentación

Las principales **ventajas** de dicha técnica son:

- i) Instrumento robusto y versátil.
- ii) Evalúa las propiedades mecánicas de los materiales mediante análisis elásticos y elasto-plásticos a partir de las curvas de carga-desplazamiento (P - h), sin necesidad de visualizar la huella residual.
- iii) Técnica no destructiva.
- iv) Permite realizar matrices de indentaciones.

- v) Técnica selectiva, permite determinar las propiedades mecánicas de precipitados con tamaños inferiores a la micra.

Sin embargo, dicha técnica también presenta diferentes **inconvenientes**, tales como:

- i) Necesidad de un buen acabado superficial.
- ii) Conocimiento del coeficiente de Poisson del material de estudio.
- iii) Incertidumbre en el contacto indentador-muestra.
- iv) Deriva térmica.

4.3.2. Descripción del dispositivo de indentación

El equipo de indentación está compuesto por dos partes bien diferenciados: la unidad de control y la unidad de nanoindentación.

La **unidad de control** engloba el ordenador con el programa de ensayo mediante el cual se programa el ensayo de indentación a realizar, así como todos los parámetros propios del ensayo que pueden clasificarse en dos grupos³¹:

- i) Parámetros de configuración de ensayo (tipo de punta, calibración, y verificaciones iniciales, etc.)
- ii) Variables del ensayo (carga máxima aplicada, tiempo hasta alcanzar la carga máxima, tiempo de permanencia a carga máxima, porcentaje de descarga, número de ciclos, etc.).

Por otro lado el nanoindentador está constituido por diferentes **módulos de trabajo**:

- i) El **módulo de control y adquisición de datos** que incluye la electrónica necesaria para el desarrollo del ensayo. El sistema informático permite trabajar en dos modos totalmente distintos: modo de carga y/o profundidad de indentación controlada. Así mismo, el sistema informático permite realizar matrices homogéneas de indentación así como indentaciones selectivas. También se puede modificar la carga máxima aplicada, velocidad de carga y descarga, número total de indentaciones y el coeficiente de Poisson del material a ensayar. Dicho módulo usa el método de Oliver y Pharr³¹ para extraer los parámetros mecánicos (dureza, módulo de Young y la rigidez en función de la carga o la profundidad de indentación) del material de interés.

- ii) El **módulo CSM** (Continuous Stiffness Measurement) el cual se obtiene la tendencia de las propiedades mecánicas a medida que penetramos la muestra de estudio. Permite medir la rigidez de forma dinámica y así poder determinar parámetros como por ejemplo el modulo elástico y la dureza³².
- iii) El **módulo de nanovisión** produce una imagen de la indentación para poder visualizarla y estudiar las propiedades que se desean obtener de la muestra. Además, según la penetración pinta con colores cálidos las zonas con más acumulación de material y con colores fríos las zonas con menos^{33,34}. En la **Figura 4.4** se puede ver un ejemplo del trabajo del módulo de nanovisión.

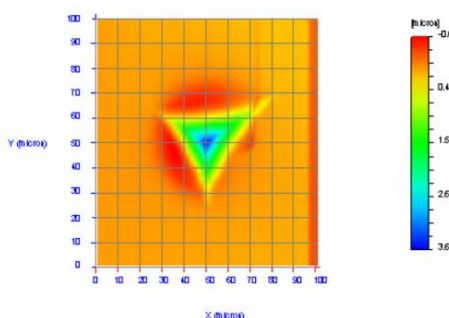


Figura 4.4. Huella de un nanoindentador visualizada con el módulo de nanovisión³⁴.

- iv) El **módulo de alta carga** que su función es ampliar la carga del nanoindentador. Esta función sirve para materiales muy duros como por ejemplo cerámicas o metales duros.
- v) Un **módulo para el control de la luminosidad** necesaria para visualizar la zona de interés.

Además, el nanoindentador está compuesto principalmente por³⁵:

- i) **Dispositivo eléctrico**, que mide la fuerza y desplazamiento del indentador.
- ii) **Indentador**, existen diferentes tipos de indentadores los cuales se pueden clasificar según su geometría en dos grupos: indentadores puntiagudos o piramidales (Berkovich, Vickers, Knoop, Cube-corner) y indentadores esféricos^{35,36}. Dichos indentadores pueden ser fabricados de diamante y/o zafiro así como nos permiten determinar diferentes propiedades mecánicas, tales como la dureza, módulo de Young, tenacidad de fractura, límite elástico, presión máxima de contacto, entre otras. Estos indentadores suelen ir incrustados en un cilindro de acero (ver **Figura 4.5**) para facilitar el montaje y manipulación que se fija a través de un cilindro metálico al centro de la placa móvil del condensador.

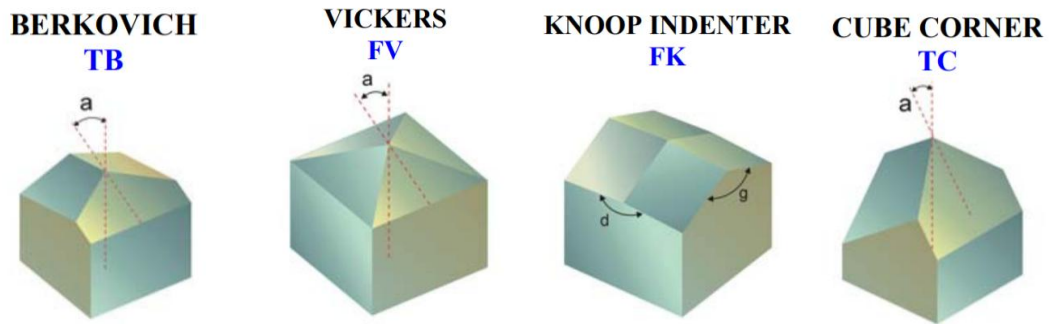


Figura 4.5. Tipos de geometría de los nanoindentadores Berkovich, Vickers, knoop y Cube-corner respectivamente³⁵.

- iii) **Microscopio óptico**, que nos permite observar la zona en la que se va a indentar.
- iv) **Porta muestras**, (ver **Figura 4.6 a**) y diferentes bloques de aluminio donde se posicionan las muestras a estudiar mediante una resina termoplástica (ver **Figura 4.6 b**).
- v) **Mesa anti vibración**, que garantiza una precisión en el posicionamiento de la punta.
- vi) **Cabina de aislamiento acústico**, para evitar alteraciones térmicas ya que es un equipo muy precioso y sensible.

a)



b)



Figura 4.6. a) Porta muestras del nanoindentador, **b)** bloques de aluminio para posicionar las muestras.

En la **Figura 4.7** se esquematiza el nanoindentador señalando algunas de las partes explicadas anteriormente:

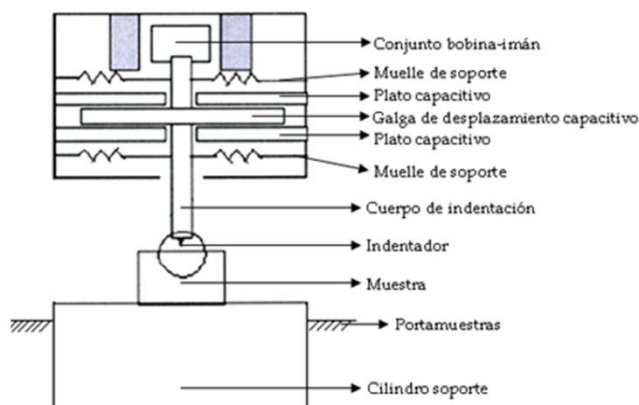


Figura 4.7. Esquema representativo de las principales partes que constituyen a un nanoindentador³⁵.

Cabe destacar que todo el sistema de nanoindentación suele estar en una habitación con una temperatura controlada de unos 20-25°C dependiendo de la estación del año. Dicho control térmico nos permite reducir la deriva térmica durante el proceso de indentación.

4.3.3. Curva carga-desplazamiento o P-h

No fue hasta el año 1986 cuando Doerner y Nix realizaron un trabajo más comprensivo, trabajo que posteriormente fue mejorado por Oliver y Pharr en 1992, quienes propusieron un método para la interpretación de los resultados de nanoindentación, método que hasta hoy en día es el más utilizado.

Su estudio se basa en la determinación de las propiedades mecánicas (H y E) a partir de la curva carga-descarga (o P-h, ver **Figura 4.8**). En dicha figura, se muestra una curva P-h típica de un ensayo de nanoindentación así como los parámetros más importantes que permitirán la determinación de las propiedades mecánicas. Estos son⁹:

- i) Carga máxima, P_{max} .
- ii) Profundidad máxima de penetración, h_m o h_{max} .
- iii) La rigidez ($S=dP/dh$); que se define como la pendiente del tramo lineal en la curva de descarga.

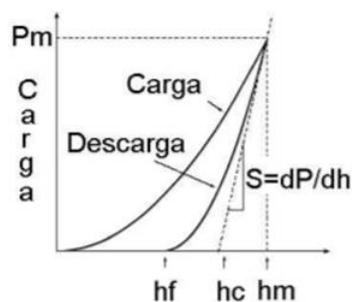


Figura 4.8. Curva de carga vs. desplazamiento (P-h) típica de un ensayo de nanoindentación⁹.

4.3.4. Mecanismos de contacto

Durante los primeros instantes de indentación (≈ 100 nm), se produce un mecanismo de contacto elástico, en este instante si se deja de aplicar la carga, el material recuperaría la forma inicial. Posteriormente, el mecanismo de contacto que se lleva a cabo es un mecanismo plástico, provocando deformaciones permanentes del material.

4.3.4.1. Mecanismo de contacto elástico

El mecanismo de contacto elástico entre dos cuerpos (indentador-muestra) fue descrito por Hertz en 1882, y las ecuaciones que describen este comportamiento, se conocen como ecuaciones Hertzianas.

Hertz consideró que cualquier indentador, se comporta como un indentador esférico en los primeros instantes de indentación debido principalmente al desgaste al que se ve sometido la punta por el uso continuo del indentador³⁷.

4.3.4.2. Mecanismo de contacto elasto-plástico

Por encima de la tensión del límite elástico del material el mecanismo de deslizamiento de dislocaciones se activa y entonces el contacto es elasto-plástico. En tal caso, la relación entre la carga aplicada y la penetración sigue una ley parabólica, $P \propto h^2$.

La mayoría de las metodologías para poder determinar las propiedades del material recaen en el análisis de la curva de descarga del material. Ya que la deformación plástica del material se encuentra relacionada con la curva de descarga del material en un proceso de indentación, puesto que en este instante el material recupera la parte elástica y únicamente queda visible la deformación remanente.

Para poder calcular el área proyectada sobre la muestra, la metodología más utilizada es el método de Oliver y Pharr³¹, ya que nos proporciona resultados fiables a partir de ensayos sencillos. En este análisis, el área de contacto se puede determinar a partir de la profundidad de contacto (h_c) mediante la siguiente expresión:

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S} \quad (4.3)$$

donde h_m es la profundidad máxima alcanzada a carga máxima (P_m), ε es un parámetro igual a 0,75 para un indentador esférico o un indentador Berkovich y 0,72 para un indentador cónico, y S es la pendiente de la curva de descarga, que se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

$$s = \frac{dP}{dh_{h=h_{max}}} = Bm(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (4.4)$$

El área de contacto (A_c) se determina mediante consideraciones geométricas. En el caso de un indentador Berkovich perfecto el área de contacto, sigue la siguiente expresión:

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (4.5)$$

En la realidad, el área de contacto calculada mediante la **ecuación 4.5**, difiere de la realidad porque las caras del indentador se encuentran sometidas a un continuo desgaste. Por este motivo, el área de contacto es función de la penetración, y el indentador debe ser calibrado con un material estándar regularmente.

El valor de dureza del material, se calcula dividiendo la carga máxima por el área de contacto:

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (4.6)$$

Si se comparan los valores de dureza obtenidos mediante nanoindentación y microindentación, se puede observar que estos valores difieren. Este fenómeno es debido a que en el cálculo de la dureza por nanoindentación emplea el área de contacto antes de producirse la descarga del material, incluyendo la componente elástica. Por el contrario, la definición de dureza Vickers utiliza la verdadera área de contacto y esta es medida después de la descarga (área remanente en el material)³⁸.

4.4. Caracterización mecánica: método estadístico para la determinación de las propiedades

La clave de los resultados de estos análisis son la distribución y sus derivados (histogramas o diagramas de frecuencia) de las propiedades mecánicas determinados por el amplio número de indentaciones a una escala específica del material objeto de análisis es definida por la profundidad de indentación. Normalmente, pequeñas profundidades de análisis de entorno al 10% nos muestra las propiedades mecánicas de cada fase y posiblemente de la fracción de volumen.

$$f_J = \frac{N_J}{N} \quad (4.7)$$

$$\sum_{j=1}^n N_j = N \quad (4.8)$$

Donde N_j es el número de indentaciones en la fase de indentaciones J , que puede ser identificada por la diferencia en propiedades; f_j es la fracción de volumen de la fase de material distinto mecánicamente³⁹.

Una vez obtenidos los datos estos son tratados e interpretados por una aproximación estadística. Considerando la composición de la muestra con diferentes fases con un contraste suficiente entre sus propiedades mecánicas de cada fase. Realizamos una distribución p_j de las propiedades mecánicas (H , E) de estas fases asumiendo que obedece a una distribución gaussiana.

Donde σ_j es la desviación estándar y μ_j es la media aritmética para cada número de las indentación (N_j) en la fase del material (j)⁴⁰:

$$p_j = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu_j)^2}{2\sigma_j^2}\right) \quad (4.9)$$

La función de distribución acumulada se puede escribir como³⁹:

$$CDF = \sum_j \frac{1}{2} f_j \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right) \quad (4.10)$$

Donde x es la propiedad mecánica (H o E del eje x) x_j es la propiedad de cada fase y f_j es definida como la fracción relativa ocupada por cada fase y definida como⁵⁶:

$$f_j = \frac{N_j}{N} \quad (4.11)$$

Donde N_j es el parámetro correspondiente al número de indentaciones realizadas en cada fase y N es el número total de indentaciones realizadas en la muestra de estudio. Esta relación de fracción debe obedecer a la siguiente ecuación⁵⁶:

$$\sum_{j=1}^n f_j = 1 \quad (4.12)$$

Una vez obtenido el CDF experimental. Se aplica un procedimiento de deconvolución y las propiedades mecánicas de cada fase presentes en cada fase pueden ser estimadas.

Se trataron los datos haciendo un CDF con el fin de obtener las propiedades mecánicas (dureza y módulo de Elástico-en el caso de Elástico afecta el sustrato) en función de la orientación del grano y fase⁵⁶:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(x-\mu_j)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - \mu_j}{\sigma_j\sqrt{2}} \right) \right) \quad (4.13)$$

Para el ajuste de las curvas se programa para ser completada cuando la tolerancia de χ^2 sea menor que 1×10^{-15} y con un valor del coeficiente de determinación final (COD o R^2) de 0,99998.

4.5. Caracterización microestructural

4.5.1. Microscopia electrónica de barrido

El estudio del tamaño de grano es un parámetro muy importante en este proyecto, el cual depende fuertemente de la temperatura de sinterización y/o del proceso de conformado.

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, scanning electron microscopy), a diferencia de un microscopio óptico (MO), funciona con un haz de electrones en lugar de un haz de luz (fotones). Los electrones se generan en vacío gracias a un cañón de electrones, lo cual consiste en un filamento de tungsteno calentado por efecto Joule a aproximadamente 2700°C. Con esta energía, los electrones abandonan el estado sólido del tungsteno y son acelerados gracias a un campo

magnético. Una serie de lentes electrónicas y bobinas situadas entre el filamento de tungsteno y la muestra permiten controlar las características del haz de electrones y enfocarlo.

Al encontrar la muestra, los electrones interactúan con la materia componiéndola, dando lugar a la emisión de varias partículas. Cada una de ellas posee informaciones diferentes, y son recogidas por captadores para ser luego analizadas. Se puede distinguir cuatro tipos principales de emisiones tal y como se observa en la **Figura 4.9**:

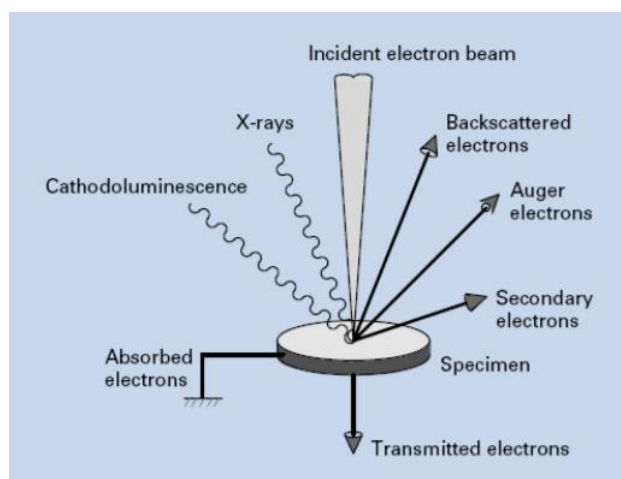


Figura 4.9. Esquematzació de les interaccions electrónes-material⁴¹.

- i) **Electrones retrodispersados:** Con los electrones retrodispersados se obtienen imágenes que revelan la distribución de los elementos químicos de la muestra (contraste de composición). Resultan de la interacción casi-elástica entre los electrones y el núcleo de los átomos de la probeta. Por lo tanto, tienen una energía relativamente alta y su cantidad depende del número atómico de los átomos con los cuales interactúan.
- ii) **Electrones secundarios:** Los electrones secundarios son utilizados para formar imágenes tridimensionales de la superficie de las muestras con un nivel de detalle y profundidad de campo muy superior a la microscopía óptica. Se obtienen durante un choque entre un electrón incidente y un átomo del material estudiado. El electrón incidente puede ceder una fracción de su energía a un electrón periférico del átomo, provocando así su eyección. Se caracteriza por su energía muy baja y su dependencia frente al estado superficial de la muestra.

- iii) **Rayos X:** Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas. Son la consecuencia del impacte de un electrón incidente con un átomo del material. Una transferencia de energía ocurre en favor de un electrón periférico del átomo, lo cual va a inducir movimiento de electrones en la estructura electrónica interna del átomo. Este cambio de nivel energético y la reorganización del electrón conduce a la liberación de fotones X.
- iv) **Electrones transmitidos y dispersados:** Los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfaces y defectos puntuales de la red atómica por ejemplo.

Con estos datos, es posible conseguir una imagen al nivel micrométrico de la muestra y observar así el tamaño de sus granos. Para la determinación de las propiedades microestructurales, se han realizado un total de cinco imágenes, y para ello se ha usado un microscopio electrónico Zeiss Neon, ver **Figura 4.10** foto del equipo.

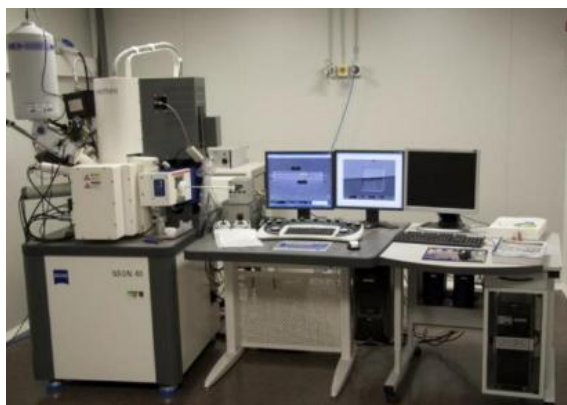


Figura 4.10. Microscopio electrónico de barrido modelo Zeiss Neon 40.

4.5.2. Técnica de reconstrucción microestructural 3D

En la última década, el desarrollo de técnicas de seccionamiento automático ha hecho posible los estudios en tres y cuatro dimensiones (añadiendo la temporal). Paralelamente, el desarrollo de ordenadores cada vez más potentes permite procesar la información obtenida y abordar problemas complejos en 3D, como simulaciones. Al procesamiento de imágenes por secciones para la reconstrucción del objeto tridimensional se le llama tomografía. Es ampliamente utilizado en diversos campos científicos, entre los que destaca la ciencia de materiales. Específicamente en la ciencia de materiales, existen numerosos métodos para obtener una tomografía.

Los métodos tradicionales para la caracterización de la microestructura de los materiales han sido la microscopía óptica y electrónica. Puede obtenerse información a partir de secciones bidimensionales, que si se procesa con las herramientas adecuadas, se puede conseguir una estimación tridimensional. Las consecuencias principales son que las imágenes tomadas pueden no ser representativas del volumen del material, debido a la generación de superficie libre en la sección, y sus dificultades para obtener la morfología y topografía real de los granos⁴².

Una clasificación común es la que separa las reconstrucciones basadas en proyecciones de los métodos basados en la realización de un corte progresivo. En general, esta clasificación está relacionada con una división en términos de métodos destructivos y no destructivos, de tal manera que la mayoría de los procedimientos basados en proyección no son destructivos y, por lo general, la mayoría de los métodos basados en secciones los métodos implican erosionar, cortar, fresar o grabar la muestra.

4.5.2.1. Técnicas basadas en proyección

Estas técnicas se basan en el mismo principio: un haz de radiación (generalmente rayos X o electrones) se envía a una muestra colocada frente a un detector. Una parte del rayo será absorbida por la muestra y el detector recibirá la otra parte. Esta absorción diferencial del rayo producirá una imagen proyectada. Dependiendo del método empleado, el haz puede ser paralelo o divergente. Luego, para obtener una reconstrucción tridimensional, la muestra se rota en 180 o 360 ° mientras se toma una gran cantidad de imágenes. Después de adquirir los datos brutos, se deben realizar varios pasos de postprocesado para obtener una reconstrucción tridimensional^{43,44}.

Las técnicas de tomografía basadas en proyección más utilizadas son:

- 1) **Tomografía de rayos X**, también conocida como tomografía computarizada (TC, Computed Tomography), usa fotones de rayos X como haz. Existen diferentes métodos de contraste, básicamente basados en la absorción o difracción de rayos X, y la variación de distancia entre la muestra y el detector. Es ampliamente utilizada para reconstruir estructuras tridimensionales relativamente grandes. Un ejemplo de reconstrucción de un material mediante tomografía de rayos X es la **Figura 4.11** ⁴⁵.

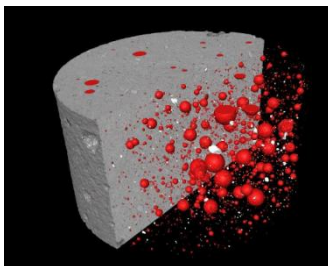


Figura 4.11. Material reconstruido mediante tomografía de rayos X⁴⁶.

- 2) **Tomografía electrónica**, existen dos tipos de microscopios el electrónico de transmisión (TEM, ver **Figura 4.12** izquierda) y el electrónico de barrido (SEM, ver **Figura 12** derecha). Los dos utilizan electrones, por lo que interactúan con la materia de diferentes maneras que otros tipos de radiación, pudiendo ofrecer métodos de contraste complejos. Su diferencia es que en el TEM la muestra está entre el emisor y el detector haciendo que detecte los electrones que puedan atravesar la muestra. En cambio, en el SEM la muestra está debajo del haz y los detectores alrededor de la muestra para captar los electrones que rebotan en diferentes direcciones. En ambos casos, se necesita una preparación de muestra previa, ya que las muestras deben ser finas (de no más de 2000 Å) para que electrón pueda penetrar en el material en el caso de TEM y recubiertas de un metal, en el caso de no ser un material metálico si se utiliza el SEM⁴⁷.

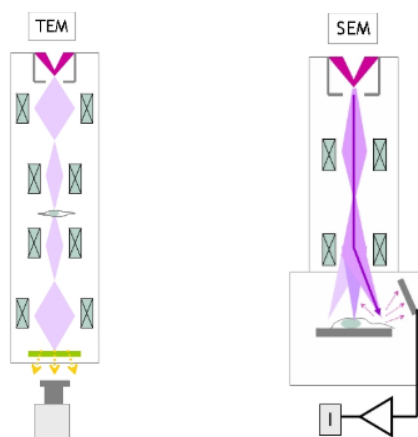


Figura 4.12. Esquematización de los microscopios TEM y SEM⁴⁸.

- 3) **Tomografía óptica**, el MO usa un haz de luz haciendo que se pueda ver la superficie enfocada. Este método solo sirve para visualizar un plano no da información tridimensional.

4.5.2.2. Técnicas basadas en secciones

Estos métodos se basan en una reconstrucción a partir de sucesivos cortes paralelos. Estas rodajas se pueden realizar a través de procesos iterativos de pulido, grabado, erosión, fresado y corte, o centrándose en un plano localizado utilizando una profundidad de campo muy baja en algunos casos particulares. En general, cada técnica basada en la visualización con algún procedimiento de corte puede obtener rodajas para reconstruir un volumen. Principalmente, las dos técnicas más usadas son:

- 1) **Tomografía de sonda atómica (APT, atom probe tomography)**, permite la distribución espacial de los átomos mediante la aplicación de un campo eléctrico que acelera los iones de la superficie de la muestra. Cada ion evaporado proporciona dos tipos de información: su relación masa-carga (que identifica el ion), obtenida a través de la trayectoria de los átomos a través de la punta hasta el detector y sus coordenadas atómicas, obtenidas mediante un detector de posición de impactos de iones. Esta información se puede utilizar para hacer una reconstrucción tridimensional, que no es apropiada para grandes volúmenes. Esta técnica tiene algunas deficiencias en la precisión de la reconstrucción⁴⁹.

2) Tomografía con haz de iones focalizados (FIB, focused ion beam), los sistemas de FIB se han utilizado en particular principalmente en la industria de los materiales semiconductores, principalmente para la micro y nanofabricación. Sin embargo, en los últimos diez años, los usos y aplicaciones de los sistemas FIB se han generalizado, debido a un aumento de la resolución espacial y su versatilidad como herramienta de creación de imágenes y mecanizado.

El microscopio FIB se basa en la técnica de escaneo con un haz de partículas cargadas para producir una imagen ampliada. Sin embargo, en lugar de un haz de electrones, los sistemas FIB utilizan un haz de iones de galio (Ga^+), que puede operar a bajas o altas corrientes⁵⁰.

El FIB se vuelve aún más poderoso cuando se combina con un SEM en el sistema FIB/FESEM o sistema Dual-Beam. En este sistema, los haces de electrones e iones se cruzan en un ángulo de aproximadamente unos 54° , ver **Figura 4.13** en un punto coincidente cerca de la superficie de la muestra ($\sim 4,9 \text{ mm}$), lo que permite obtener imágenes de SEM inmediatas y de alta resolución de la superficie fresada con FIB. Dichos sistemas combinan los beneficios tanto del SEM como del FIB y proporcionan capacidades complementarias de procesamiento de imágenes^{51,52}.

En resumen, los sistemas FIB tienen cuatro capacidades básicas:

- i) Fresado, que permite erosionar cortes precisos en la superficie de la muestra y poder observar la microestructura a un nivel subsuperficial.
- ii) Deposición de diferentes gases en la superficie de la muestra o grabado selectivo.
- iii) Implantación de iones, para fines de dopaje.
- iv) Captar imágenes antes, durante y después de llevar a cabo estos procesos, utilizando electrones o iones, con diferentes métodos de contraste y detectores.
- v) Además, en el sistema FIB/FESEM, tener un control insitu de la operación que se esté realizando con el FIB.

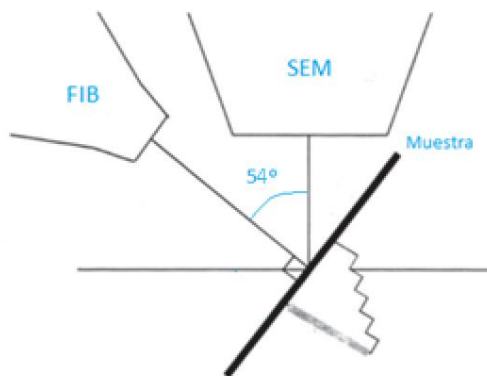


Figura 4.14. Esquema FIB/FESEM de los haces y su orientación⁵³.

En este TFG, se ha utilizado la técnica basada en secciones y en concreto el FIB para poder realizar una tomografía 3D y poder obtener un volumen real del material de estudio. Dicho dispositivo, está constituido por:

Una columna de haz de iones, en la que se encuentra una fuente de iones de metal líquido (LMIS, Liquid Metal Ion Source), generalmente una fuente de iones de Ga. Los iones de galio tienen una baja temperatura de fusión (35°C), baja presión parcial, alta tensión superficial, son lo suficientemente pesados remover el material de una manera precisa y fáciles de distinguir de otros elementos si ocurre la implantación iónica⁵⁴.

Aunque los primeros sistemas solo tenían una única columna de iones (llamada FIB de haz simple), para las operaciones de visualización y fresado van acompañados de una columna de electrones SEM. El sistema FIB/FESEM permite obtener imágenes de la muestra (con el SEM de alta resolución) durante el funcionamiento del haz de iones. Además de las capacidades de imagen, el SEM permite más aumento sin dañar la muestra que el haz de iones y la detección de electrones retrodispersados y rayos X⁵⁵.

Cabe mencionar, que el microscopio electrónico y el microscopio de haz de iones, son instrumentos científicos complejos utilizados por laboratorios de investigación, universidades, centros de nanotecnología y empresas de todo el mundo. Las principales aplicaciones para estos instrumentos son muy diversas, las áreas de aplicación más relevantes son⁵⁶:

- i) **Geología**, investigaciones geomineras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas. Estudio morfológico y estructural de las muestras.

- ii) **Estudio de materiales**, caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.
- iii) **Odontología**, en este campo son muchas las aplicaciones de las caracterizaciones morfológicas que se pueden realizar con el microscopio electrónico de barrido. Además, se pueden analizar a través del SEM las alteraciones que producen los ácidos producidos por la entrada de microorganismos y restos alimenticios sobre la superficie dental ya que sobre ellos se produce la retención de los materiales.
- iv) **Control de Calidad**, en este campo, es de gran utilidad para el seguimiento morfológico de procesos y su aplicación en el control de desde el análisis de partículas hasta la caracterización de materiales, el análisis de fallas industriales y el control de procesos.

Las condiciones utilizadas para llevar a cabo la tomografía FIB/FESEM se muestran en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Resumen de las condiciones del FIB-SEM.

<i>Detector de electrones</i>	SE2
<i>Magnificación</i>	5,84 KX
<i>Distancia de trabajo</i>	4,90 mm
<i>Voltaje SEM</i>	5,00 KV
<i>Apertura</i>	120 μ m
<i>Brillo</i>	49,70%
<i>Contraste</i>	25,90%
<i>Voltaje/Intensidad del FIB</i>	30 KV / 500pA
<i>Inclinación de la muestra</i>	36º
<i>Resolución de imagen</i>	1024 x 768

4.6. Tomografía FIB

4.6.1. Preparación

Para poder llevar a cabo la tomografía FIB, primero de todo se debe de acondicionar la superficie de estudio. Para ello, se crea una capa homogénea de Platino (Pt) en una sección cuadrada de $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$ (ver **Figura 4.14 a**), aproximadamente. El espesor de dicha capa de Pt oscila entre 1 y $2 \mu\text{m}$ y sirve para proteger la superficie de observación de la interacción con los Ga^+ . Además, esta capa también reduce el efecto cortina (parte inferior de la **Figura 4.14 b**) y hace que las imágenes tomadas sean de mayor calidad⁵⁷. El efecto cortina es el residuo que va quedando en la parte inferior de la muestra debido a los cortes con el FIB. En la capa depositada se fresan unas líneas guías como las de la **Figura 4.14 a**, con el fin de poder ayudar en el proceso de reconstrucción. Posteriormente se deposita una capa de unos 500 nm de material aislante y subsecuentemente otra capa de unos 500 – 1000 nm de Pt con el fin de reducir el daño inducido por los Ga^+ .

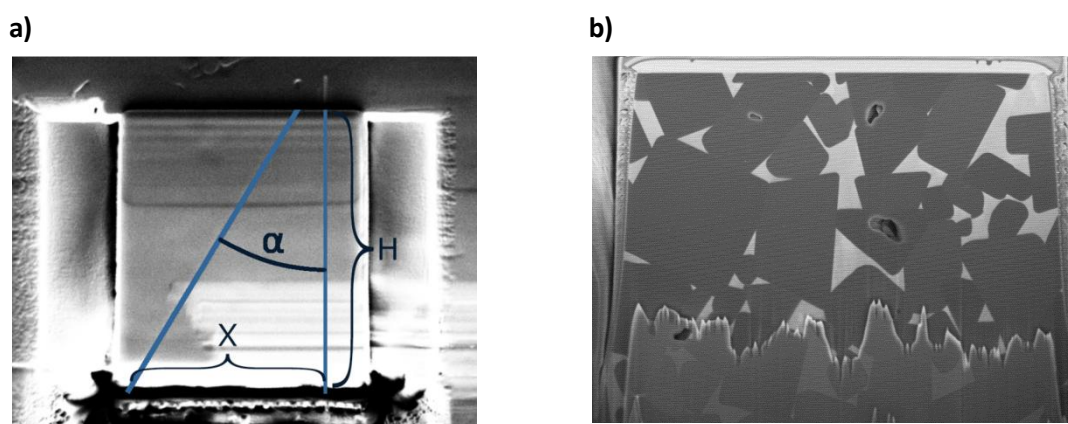


Figura 4.14 a) Esquematzació de les línies de guia realitzades sobre la mostra y **b)** efecte cortina produït pels tallaments.

En el FIB/FESEM se puede seleccionar el avance, nm/captura, pero cuando se está en valores inferiores a los 50 nm, no se puede garantizar un valor constante de avance. A partir de las marcas realizadas sobre la superficie de la sección donde se realizará la tomografía así como la **ecuación 4.14**, se puede determinar de una manera más precisa la distancia entre imágenes.

Un parámetro importante a la hora de realizar la reconstrucción tomográfica mediante el software AVIZO 9.1, es el pixel size en las 3D (x,y,z). La componente (x,y), se obtiene directamente a partir de la imagen de FESEM, (siendo $x = y$), mientras que la componente z se determina a partir de la **ecuación 4.15**.

$$\tan(\alpha) = \frac{x}{H} \quad (4.14)$$

$$Z = \frac{\mu m_{\text{iniciales}} - \mu m_{\text{finales}}}{\text{núm de imágenes tomadas}} \quad (4.15)$$

4.6.2. Software AVIZO 9.1

Para hacer la reconstrucción tridimensional se usa el programa AVIZO 9.1. Este programa tiene dos usos principales, a partir de un 3D cortar-lo en rodajas para examinar su microestructura y poder ver la geometría de las partículas en 2D o la reconstrucción 3D a partir de imágenes tomadas mediante cualquier técnica de caracterización como un continuo. La reconstrucción 3D a partir de imágenes es el uso que se le ha dado al software en este TFG. Esta se divide en **4 partes**:

- i) Preparación de las imágenes.
- ii) Generación de la superficie.
- iii) Análisis de los parámetros característicos.
- iv) Esqueletización.

AVIZO 9.1 es un software basado en módulos, que opera en objetos de datos. Usualmente, cada módulo tiene un objeto de datos como entrada o input, y, una vez procesado, emite otro objeto de datos con el resultado de ese cálculo como salida o output.

A continuación, se describen las **4 partes** utilizadas a lo largo de este TFG:

- 1) Preparación de las imágenes:** Inicialmente, las imágenes obtenidas a lo largo de la tomografía, se cargan al software y posteriormente poder generar la superficie. Este apartado es necesario ya que se deben aplicar filtros a las imágenes para que el programa pueda transformar las imágenes obtenidas en 2D en un volumen tridimensional. En la **Figura 4.15**, se resumen paso a paso las diferentes etapas realizadas para la preparación de las imágenes.

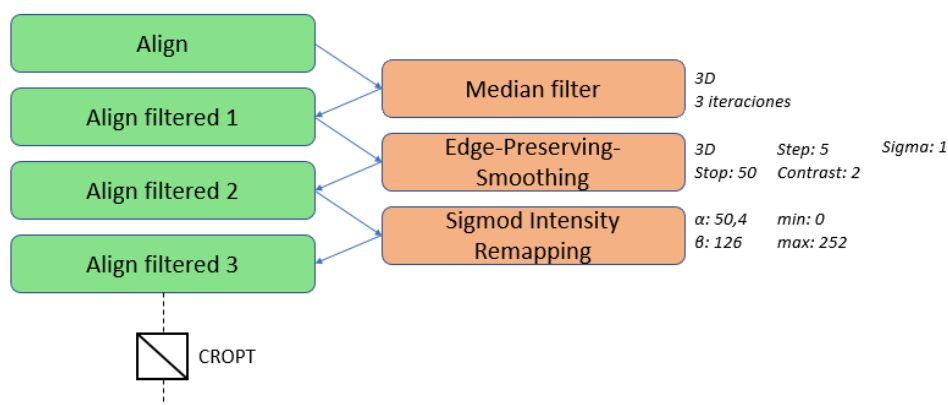


Figura 4.15 Esquematzación de los filtros aplicados y los parámetros usados para la preparación de las imágenes en AVIZO 9.1.

A continuación, se citan y describen brevemente los diferentes pasos utilizados en esta sección:

- Cargar las imágenes al programa.
- Alinearlas usando *Align slice* y utilizando las líneas dibujadas en la parte superior de la tomografía; dichas líneas sirven de guía para sobreponer una imagen respecto la otra. Este proceso es manual y requiere de un tiempo largo dependiendo de cuantas imágenes se quieran cargar al programa. En dicha tomografía se han cargado un total de 500 imágenes FESEM.
- Aplicar el *Median filter*, con el objetivo de unificar el tono de los grises de cada fase. Dicho filtro, realiza un promedio de las tonalidades de cada pixel e iguala el tono, pero también desenfoca la imagen reduciendo la calidad de la misma.
- Aplicar el *Edge-Preserving-Smoothing*, con la finalidad de corregir el desenfoque realizado al aplicar el *Median filter*. Este filtro disminuye el ruido de las imágenes, suaviza los granos y acaba de unificar el tono. Además, no suaviza los bordes ya que, para la generación de superficies, es interesante que los bordes estén bien definidos.
- Aplicar el *Sigmoid Intensity Remapping*, que consiste en elevar la intensidad de cada tono para después facilitar la diferenciación entre las distintas fases del material.
- Por último, se cortan las imágenes usando la herramienta *CROPT* para tener solo la zona de la tomografía que se desea y evitar tener en la reconstrucción la parte residual del material causado por el efecto cortina, explicado en la **sección 4.6.1**.

2) **Generación de las superficies:** Una vez alineadas y filtradas las imágenes se procede a la generación de la superficie tridimensional que será una reconstrucción digital del material cortado con el FIB/FESEM. En la **Figura 4.16** hay un resumen de los objetos usados en este apartado para generar la superficie final.

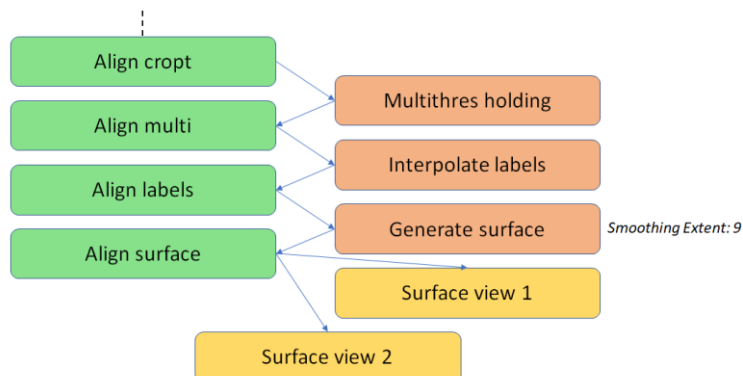


Figura 4.16 Representación gráfica de los filtros aplicados y los parámetros usados para la Generación de las superficies en AVIZO 9.1.

Para diferenciar las dos fases existentes en este material, se usa el *Multi-Thresholding*. Este filtro permite diferenciar cada fase y pintarla de un color uniforme. Dicho filtro, coge un rango de tonalidades y asignarle el mismo color a todas las partes que estén dentro de ese rango. Este sistema es automático, pero además también te permite pintar zonas que han estado mal seleccionadas y poder otorgar la fase correcta. Seguidamente se aplica el *Interpolate Labels*, que su función consiste en disimular el cambio que pueda haber de una tomografía a otra y de esta manera crear una superficie continua. Una vez se han realizado con éxito estos dos filtros, se procede a generar la superficie; para ello se utiliza la herramienta *Generate Surface* que, a partir de las imágenes pintadas en un color, genera un volumen tridimensional juntando todas las fases del mismo color. Mediante esta herramienta, se consigue un volumen tridimensional de cada fase (en la reconstrucción tomográfica, habrá tantos colores como fases tenga la microestructura real); en nuestro caso en particular, únicamente habrá dos colores, uno para el Ti(C,N) y otro para el FeNi. Cuando se genera la superficie se desea tener lo más parecido al real posible, para ello se utiliza el siguiente filtro: *Smoothing Extent*. Esta herramienta, le proporciona suavidad a la superficie. Por ejemplo en la **Figura 4.17** se puede apreciar cómo cambia la suavidad si se le aplica el menor valor posible, en nuestro caso el 1, y el mayor, que es el 9 (corresponde al valor aplicado para este TFG). Por tanto, se puede concluir como cuanto mayor sea el valor para esta herramienta, la calidad final será mucho mejor. Finalmente, para poder visualizar la superficie se usa *Surface View* y para visualizar cada fase por separado se generan dos *Surface View*, uno para cada fase.

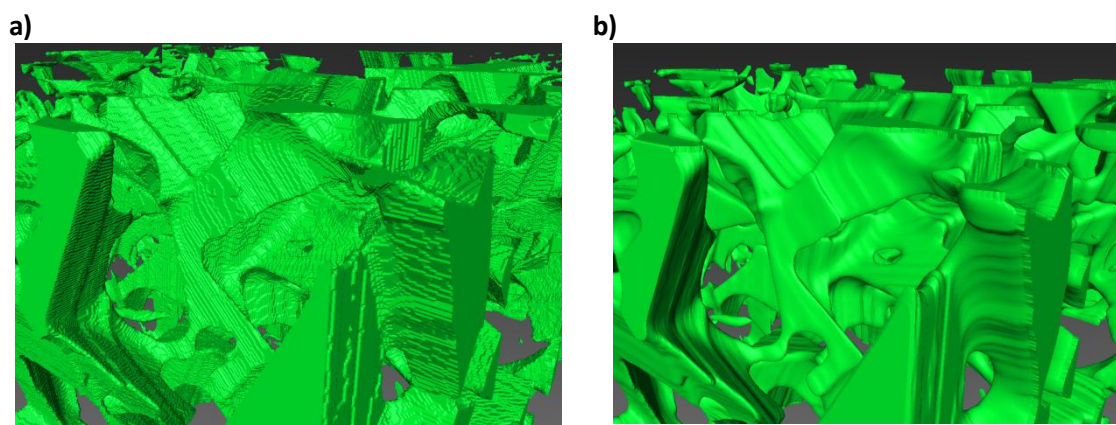


Figura 4.17. Representación gráfica de un volumen generado con dos valores de *Smoothing extent*. **a)** 1 (mínimo valor posible), y **b)** 9 (valor máximo utilizado en este TFG).

- 3) Análisis de los parámetros característicos:** Los procesos de análisis con AVIZO 9.1 no requieren visualización en superficie y, en general, el cálculo es rápido, por lo que se utilizó una superficie original con una elevada resolución para obtener resultados más confiables. Se utilizó el módulo *Material Statistics*, adjunto al objeto de datos de etiquetas, para obtener análisis volumétrico (volumen de cada región y volumen por segmento) y módulo de *Surface Area* (con el modo parchado), adjuntado a un objeto de superficie, se usó para mostrar las estadísticas de las interfaces.
- 4) Esqueletización:** Los esqueletos son estructuras topológicas “delgadas” que se encuentran dentro de estructuras sólidas. Como descriptores de forma, los esqueletos se usan en muchas aplicaciones que requieren análisis de forma, tales como reconocimiento de caracteres escritos a mano, emparejado y recuperación de modelos 3D, segmentación de modelos y aplicaciones médicas como identificación de estructuras proteicas. La utilidad de los esqueletos en las aplicaciones mencionadas requiere que estos mantengan una serie de propiedades esenciales del objeto de partida. Al mismo tiempo la geometría del esqueleto debe capturar información acerca de la forma del objeto. En términos generales, los métodos de computación de esqueletos curvos y superficiales de objetos en 3D se pueden clasificar en dos categorías, dependiendo cada una de una representación específica del objeto. Si el objeto se representa como un poliedro cerrado, el esqueleto se puede calcular mediante la construcción y poda de los ejes medios del objeto. Si el objeto se representa digitalmente como una colección de puntos en una trama, el esqueleto se construye a partir de un proceso iterativo de erosión, denominado adelgazamiento. En este proceso el software va eliminando los puntos más exteriores hasta dejar una línea de puntos única que represente todo el objeto. En la **Figura 4.18**, se puede ver la esqueletización de la letra A realizada mediante el adelgazamiento de puntos. Este último proceso es el usado en este TFG⁵⁸.

a)



b)

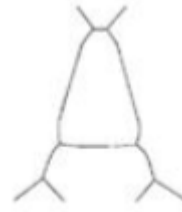


Figura 4.18. a) Imagen de la letra A , b) Esqueletización mediante adelgazamiento de la letra A⁵⁹.

Para crear el esqueleto con AVIZO 9.1, se usa la herramienta de *Auto skeleton*. En la **Figura 4.19**, se puede ver un resumen de los objetos utilizados para realizar la esqueletización. Esta herramienta como se ha explicado anteriormente, va haciendo iteraciones y elimina los puntos más externos hasta crear un esqueleto representativo del ligante del material estudiado en este TFG. Para poder visualizar el esqueleto, se usa el objeto *Spatial Graft View*. Además, seleccionando la opción de tubos y el *Color Map* en *Spatial Graft View*, se genera un esqueleto que tiene más volumen y con colores más cálidos en las zonas con más acumulación de material. Un ejemplo de este efecto se muestra la **Figura 4.20**.

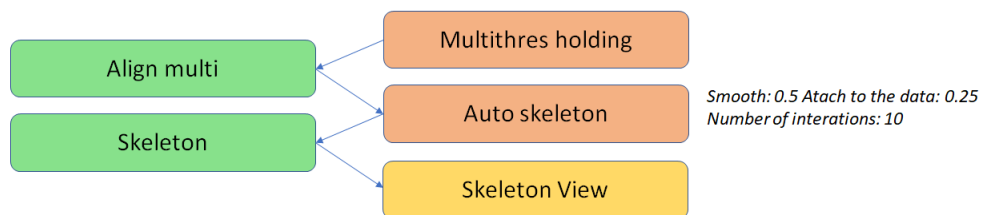


Figura 4.19. Esquematzación de los filtros aplicados y los parámetros usados para la creación del esqueleto en AVIZO 9.1.

a)



b)

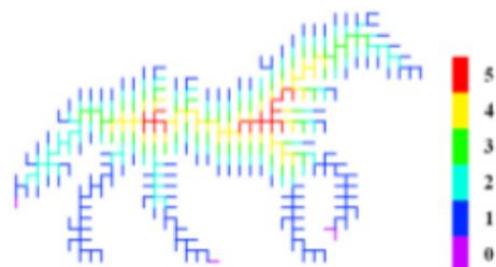


Figura 4.20. a) Imagen de un caballo y b) esqueletización mediante adelgazamiento del caballo y aplicando el código de colores⁵⁹.

5. Resultados experimentales y análisis

5.1. Análisis microestructural: comparación 2D con 3D

5.1.1. Tamaño medio de los granos

En la **Tabla 5.1**, se muestra el diámetro de las partículas calculado usando dos métodos distintos, el LIM (**ecuaciones 4.1 y 4.2**) usando las imágenes del FIB/FESEM y resultado obtenido a partir de la reconstrucción tridimensional usando AVIZO 9.1:

Tabla 5.1. Diámetro de Ti(C,N) y de FeNi usando dos métodos de cálculo distintos: LIM y reconstrucción 3D.

<i>Diámetro de Ti(C,N) LIM (μm)</i>	$2,2 \pm 1,14$
<i>Diámetro del FeNi LIM (μm)</i>	$2,3 \pm 0,20$
<i>Diámetro de Ti(C,N)-FeNi reconstrucción 3D (μm)</i>	$4,67 \pm 1,36$

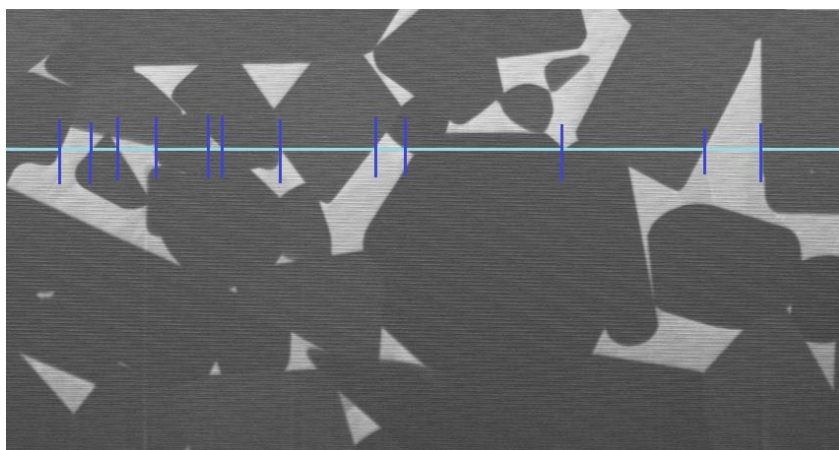


Figura 5.1. Línea dibujada para usar el LIM en una imagen 2D de la microestructura de estudio obteniendo durante el proceso de tomografía FIB. NOTA: Los resultados presentados en la Tabla 5.1, son el resultado de un total de 20 líneas (10 líneas horizontales y 10 verticales) por imagen en un total de 5 micrografías FIB.

Tal y como se puede observar en la determinación mediante la metodología LIM del tamaño de grano, el error generado es de un 50%, esto puede ser debido a la dificultad de determinar con certeza el límite de grano cuando dos partículas cerámicas están en contacto, debido a que la tonalidad de grises es idéntica y esto conlleva a la incorrecta interpretación del límite de grano. Sin embargo, este fenómeno no ocurre para el aglutinante metálico, cuyo error asociado es del 8,7 %.

5.1.2. Fracción volumétrica

El volumen se ha medido directamente desde la superficie de reconstrucción (porcentaje en volumen caracterizado 3D) y se compara con el medido en el proceso de fabricación del material (porcentaje en volumen caracterizado 2D mediante los resultados suministrados por el software AVIZO 9.1, tal como se observa en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2. Porcentaje en volumen cuando la caracterización se ha realizado en 2D y en 3D.

Porcentaje en volumen caracterizado 2D (%)	<i>Ti(C,N)</i>	85
	<i>FeNi</i>	15
Porcentaje en volumen caracterizado 3D (%)	<i>Ti(C,N)</i>	89
	<i>FeNi</i>	11

El volumen reconstruido es de $20.087,42 \mu\text{m}^3$. Suponiendo que los granos son esféricos y tal como se ha determinado en la sección anterior, con un diámetro de $2,22\mu\text{m}$ (ya que su tamaño se ha medido por el método de intersección lineal que asume dicha forma), se obtiene que el volumen de reconstrucción 3D estudiado contiene aproximadamente 3.268,34 partículas de *Ti(C,N)*. La **Tabla 5.3** se muestra esta relación. En esta relación, al haber una gran cantidad de *Ti(C,N)* el volumen reconstruido puede considerarse un volumen representativo de la muestra inicial.

Tabla 5.3. Relación entre el volumen reconstruido y el tamaño del carburo.

Volumen (μm^3)	20.087,42
Volumen de <i>Ti(C,N)</i> (%)	89
Tamaño del <i>Ti(C,N)</i> (μm)	$2,2 \pm 1,14$
Volumen de un único <i>Ti(C,N)</i> (μm^3)	5,47
Numero de <i>Ti(C,N)</i> en la reconstrucción	3.268,34

El volumen reconstruido está limitado por la duración del proceso de formación de imágenes en el FIB/FESEM. Se ha de encontrar una buena combinación entre la magnificación de la imagen, que reduce el área visible, y la región de interés de dimensiones suficientes para poder ser un volumen representativo de la medida, que lo que hace es reducir el aumento y perder calidad de la imagen. Para comprobar si el volumen es representativo se ha graficado el volumen en cada imagen cortada a través del eje Z, tal como se observa en la **Figura 5.2**. En dicha imagen, se puede observar la variación del volumen a lo largo de la muestra. Tal como se observa el volumen para las partículas cerámicas en función del número de imagen FIB/FESEM utilizada para la

reconstrucción tomográfica; dicho valor es bastante constante tal y como se aprecia en la **Figura 5.2** oscilando entre 70 – 90 %. Por tanto, a partir de esta representación gráfica, se puede concluir que la relación entre aumento y área visible es la adecuada, ya que existe poca disparidad en la representación.

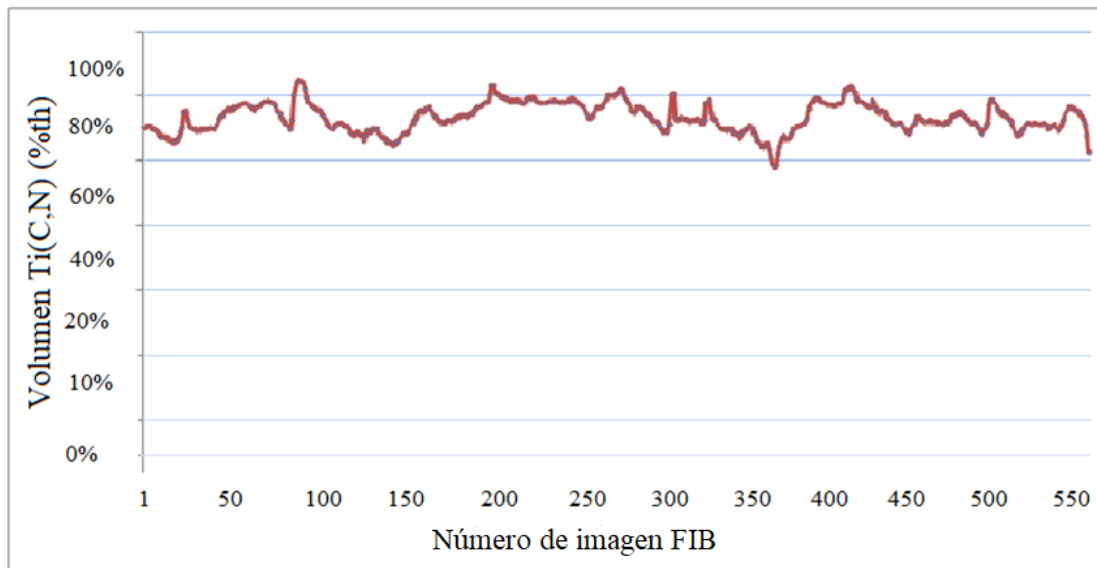


Figura 5.2. Gráfica de volumen de la reconstrucción de Ti(C,N) (%th) vs. el número de imagen FIB.

5.1.3. Camino libre medio del aglutinante metálico, FeNi

En la **Tabla 5.4**, resumen los resultados obtenidos del camino libre medio (λ) determinados a partir de una inspección visual en 2D y 3D utilizando el LIM y la reconstrucción 3D, respectivamente. Tal y como se puede apreciar, el error asociado al análisis 3D es superior al análisis realizado en 2D; dicha divergencia se puede atribuir a diferentes factores que han ayudado a falsear la medida y a inducir dicho error:

- 1) El % vol. de cada una de las fases. El % determinado mediante la tomografía FIB es un 4% menor que la determinada mediante el LIM.
- 2) Diferencia en la correcta determinación del tamaño de grano a partir de la reconstrucción 3D.

Ambos errores, producen una mala determinación del λ . Con el fin de reducir dicho error, se podría utilizar otros filtros que ayudasen tanto a distinguir de una manera correcta el límite de grano entre dos partículas cerámicas, así como a suavizar el volumen continuo del material entre dos imágenes de FIB/FESEM. Mediante ambas acciones, se cree que el error asociado a la medida del tamaño de grano reduciría de una manera considerable.

Tabla 5.4. Camino libre medio determinado mediante el LIM y la reconstrucción del esqueleto usando el software AVIZO 9.1.

Camino libre medio LIM (μm)	$0,8 \pm 0,14$
Camino libre medio reconstrucción 3D (μm)	$0,7 \pm 1,25$

Aunque el error asociado al camino libre medio medido es muy elevado, el valor promedio de λ determinado mediante ambos métodos es similar.

Sin embargo, la reconstrucción de la microestructura permite una medida directa de la trayectoria libre media tridimensional, utilizando el proceso de esqueletización que se muestra en la **Figura 5.3** (para obtener más información sobre este procedimiento, consulte **sección 4.6.2**).

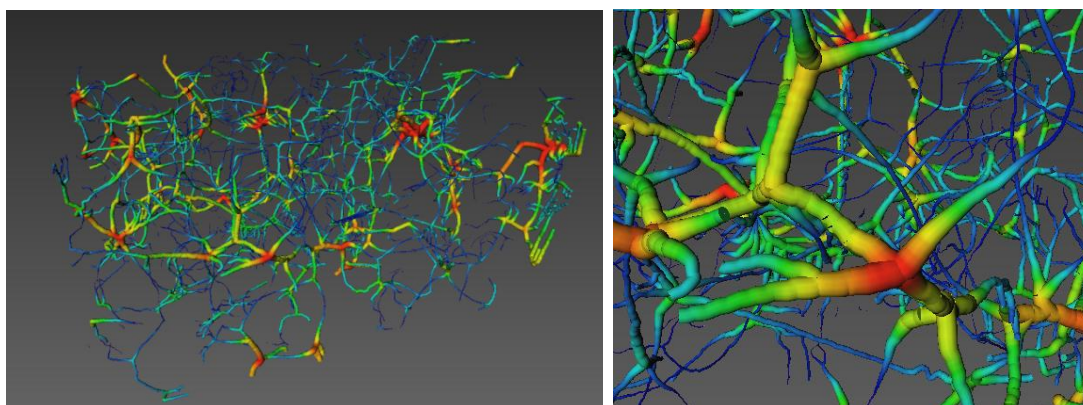


Figura 5.3. Reconstrucción del esqueleto del aglutinante metálico, FeNi, obtenido mediante AVIZO 9.1. En azul se muestran los diámetros pequeños y progresivamente se va incrementando el diámetro de manera progresiva hasta el color rojo que presenta un mayor diámetro.

La esqueletización, ver **Figura 5.3**, permite una cuantificación real de la fase metálica. La fase resultante del aglutinante esqueletizado es una red de segmentos, que cada segmento tiene una longitud y un grosor asociado.

5.1.4. Reconstrucción 3D con AVIZO 9.1

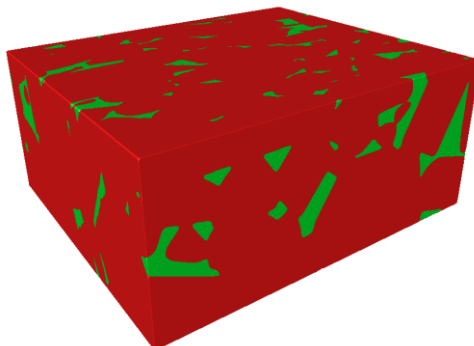
Las condiciones de reconstrucción están resumidas en la **Tabla 5.5**:

Tabla 5.5. Resumen de las condiciones de reconstrucción.

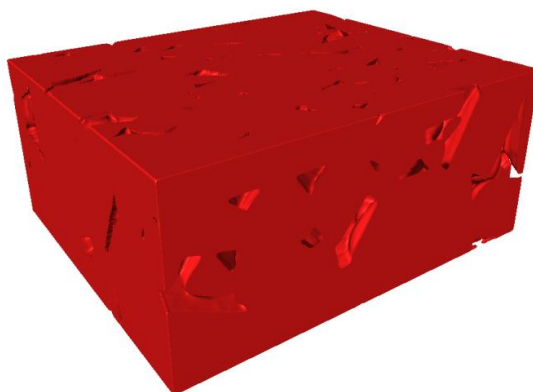
Medida del Voxel (nm)	50,15 x 50,15 x 29,75
Medida del Cubo (μm)	37,75 x 16,51 x 32,23
Volumen del Cubo (μm^3)	20.087,42

Las reconstrucciones obtenidas se muestran en la siguiente **Figura 5.4** (en rojo se ha representado la fase cerámica, mientras que en verde el aglutínate metálico):

a)



b)



c)

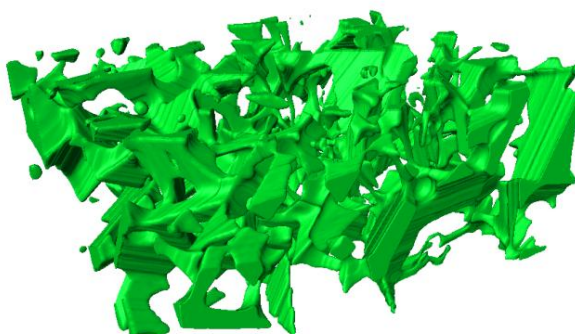


Figura 5.4. **a)** Reconstrucción generada con AVIZO 9.1 de la microestructura de estudio, **b)** reconstrucción de la matriz cerámica generada con AVIZO 9.1 y **c)** reconstrucción del aglutinante metálico generada con AVIZO 9.1.

5.2. Análisis microestructural: Nanoindentación

En esta sección, se pretende determinar la dureza intrínseca para cada fase constitutiva del material compuesto investigado en este TFG utilizando el método estadístico propuesto por Ulm and Constantínides, ver **sección 4.4**. Dicho método estadístico principalmente depende de:

- i) La profundidad de indentación aplicada. El tamaño de la huella residual así como el campo de deformación plástico inducido (7-10 veces la profundidad de indentación máxima) debe ser lo suficientemente grande para poder confinarlo dentro de la fase deseada.
- ii) La dureza entre las fases presente una diferencia mínima de 1 GPa entre ellas.
- iii) Al ser un método estadístico, la cantidad de indentaciones a realizar debe ser lo suficientemente grande (para un material bifásico, se recomienda realizar un total de 1000 a 1200 huellas distribuidas aleatoriamente en la muestra de estudio).

En la **Tabla 5.6**, se resume los valores de dureza intrínseca determinados a la profundidad de indentación máxima de 200 nm, para una de las fases presentes en el material compuesto de estudio. La fase cerámica presenta un valor medio de dureza igual a 34 GPa (azul), el valor promedio de dureza para el aglutinante metálico es de unos 20 GPa (rojo), mientras que el valor promedio de dureza es igual a 27,5 GPa (verde), tal como se aprecia en la **Figura 5.5**.

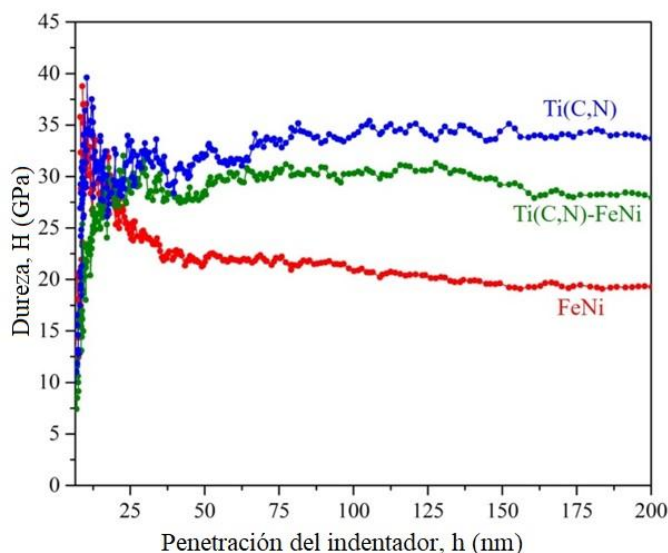


Figura 5.5. Representación de la dureza en función de la profundidad de indentación para cada una de las fases que constituyen el material de estudio.

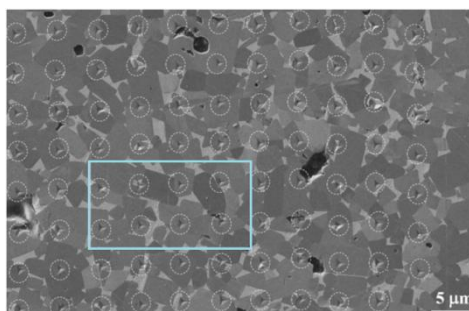
Tabla 5.6. Resumen de las Durezas medidas por nanoindentación.

<i>Dureza de Ti(C,N) (GPa)</i>	$34,0 \pm 0,9$
<i>Dureza del material compuesto (GPa)</i>	$27,5 \pm 0,6$
<i>Dureza del FeNi (GPa)</i>	$19,8 \pm 0,6$

Teniendo en cuenta la regla de las mezclas, $H_c = \text{vol. \% Ti(C,N)} \cdot H_{\text{Ti(C,N)}} + \text{vol. \% FeNi} \cdot H_{\text{FeNi}}$, el valor de dureza del material compuesto (interfase Ti(C,N)/FeNi) es igual a 27,1 GPa. Dicho valor está en concordancia con el valor obtenido para el material compuesto.

En la **Figura 5.6 a**, se aprecia una micrografía FESEM de una pequeña porción de la matriz de indentaciones (indentaciones encercladas) realizadas a 200 nm de profundidad de indentación y separadas 5 μm entre ellas para evitar que el campo de deformación plástica afecte el valor de dureza de la dureza de la indentación colindante. En la **Figura 5.6 b**, se puede ver una micrografía FESEM a alta magnificación de la región marcada en azul en la **Figura 5.6 a**. En dicha imagen, se puede observar que la huella residual puede confinarse dentro de las diferentes fases constitutivas.

a)



b)

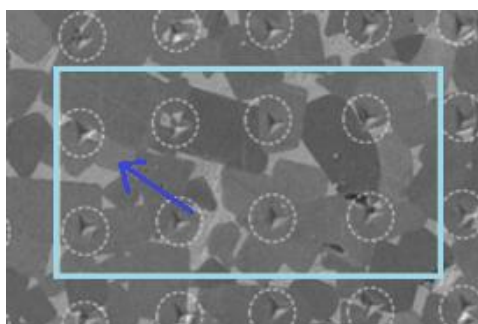


Figura 5.6. a) Matriz de indentación realizado en el material compuesto de estudio, y **b)** zona aumentada para ver que el tamaño residual de la huella puede ser confinado dentro de cada una de las fases constitutivas.

Una vez observado que el tamaño de residual utilizado ($h_m = 200 \text{ nm}$) y que la diferencia entre las diferentes fases utilizadas es superior a 1 GPa tal como se ha comentado anteriormente; se debe de realizar una matriz masiva (ver **Figura 5.6 a**) con el fin de poder determinar la dureza intrínseca para cada una de las fases constitutivas y utilizar el método de Ulm y Constantinides. En la **Figura 5.7**, el histograma representa los valores de dureza determinador mediante el método de Oliver y Pharr, se puede observar dibujado sobre los valores experimentales: rojo el aglutinante metálico, verde el material compuesto y en azul las partículas cerámicas.

Cabe mencionar que al realizar la huella residual dentro del aglutinando cerámico, y debido a que el camino libre medio, es inferior al campo de deformación; el valor de dureza para el FeNi, se encuentra afectado por las partículas cerámicas dando valores superiores a los reportados en la **Tabla 5.6**. Para poder determinar el valor real de dureza para el aglutinante cerámico se debe de utilizar la ecuación de Constantínides:

$$p_i = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma_i^2}} \cdot \exp \left[\frac{(H - H_i)^2}{2 \cdot \sigma_i^2} \right] \quad (5.1)$$

donde σ_i es la desviación estándar y H_i la dureza media para cada una de las indentaciones (i). Utilizando la **ecuación 5.1** y los valores de la dureza del sustrato, H_s (equivalente a la dureza del material cerámico), espesor, t equivalente al λ , a el punto de contacto y dureza del recubrimiento, H_s (equivalente a la dureza del aglutinante cerámico).

Utilizando la **ecuación 5.1** y los valores reportados en la **Tabla 5.6**, se ha determinado que el valor de dureza para el aglutinante metálico está un 40 % sobrestimado. Por consiguiente, el valor real de dureza intrínseca para el aglutinante metálico es de unos 14 GPa.

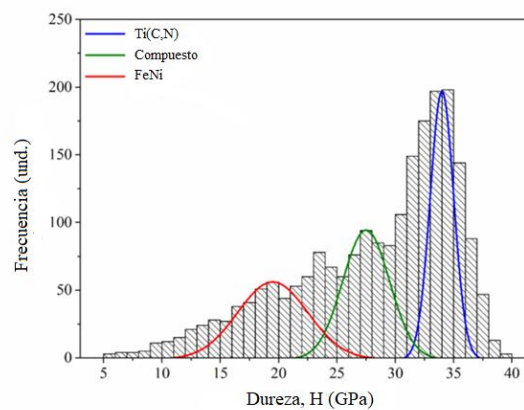


Figura 5.7. Gráfica de dispersión de la dureza determinada con el estudio de Nanoindentación.

6. Análisis del impacto ambiental

En este apartado se pretende evaluar el impacto ambiental derivado de la realización de este TFG, para ello se realiza un estudio de la energía utilizada y material y tratamiento de los residuos generados. Cabe decir que este proyecto ha tenido un impacto ambiental muy bajo. A continuación se exponen todos los factores que explican este bajo impacto:

- i) **Material usado:** Una muestra producida por la Universidad Carlos III de Madrid. Al ser solo una muestra el impacto ambiental que se ha generado para su fabricación es despreciable.
- ii) **Máquinas e instalaciones usadas:** Al haber utilizado el FIB/FESEM, el nanoindentador y el ordenador para crear la reconstrucción 3D, este es el impacto ambiental mayor en este proyecto. También cabe destacar que todas las instalaciones y máquinas usadas solo utilizan la electricidad para funcionar, ninguna de ellas genera ningún tipo de residuo. Por consiguiente, en esta sección se ha consumido mucha energía y como consiguiente se ha generado CO₂.
- iii) **Contaminantes:** En el TFG, durante la preparación de muestras, se ha utilizado agua destilada, lubricante y pasta de pulir, principalmente. Todos los productos utilizados se han utilizado siguiendo estrictamente las indicaciones de uso para no utilizar excesos innecesarios. La principal fuente de contaminación de agua, aunque en menor medida, son los residuos del pulido y de los polvos, es decir las partículas de diamante y zircona. Debido a su alta dureza, pueden dañar las tuberías y contaminar el efluente líquido generado. Durante dicho proceso se ha consumido energía a la utilización de la pulidora.

7. Conclusiones

El TFG ha consistido en analizar las propiedades microestructurales como micromecánicas del Ti(C,N)-FeNi con el fin de diseñar un protocolo de trabajo y poder predecir el comportamiento del material compuesto a escala macroscópica. A partir de este TFG, se han sacado las siguientes conclusiones:

- i) En relación a la determinación de parámetros microestructurales en 2D y 3D se puede apreciar que las diferencias entre ambas metodologías son mínimas. Las posibles diferencias se atribuyen a la calidad de las tomografías tomadas con el FIB/FESEM, ya que la hacer la reconstrucción, unas imágenes con poco contraste y con poca resolución pueden afectar a la reconstrucción 3D y a los resultados afectados por la caracterización microestructurales.
- ii) Al graficar el volumen del Ti(C,N) (%th) vs. el número de tomografía, se aprecia que la relación aumento y ara visible en de cada tomografía es aceptable ya que los valores varían entre 70% i 90%, que el valor teórico es del 85%, por lo tanto es un volumen adecuado así que se da por válida la reconstrucción 3D.
- iii) La dureza del material compuesto es de unos 19 GPa. Según la bibliografía, el WC-Co tiene una dureza de aproximadamente de unos 14 GPa. Si nos fijamos en la dureza del material compuesto de estudio, Ti(C,N)-FeNi, es un buen sustituto para el WC-Co.
- iv) Mediante la técnica de nanoindentación, se ha podido determinar la dureza de cada elemento constitutivo del material de estudio, siendo el Ti(C,N) más duro que el aglutinante metálico.
- v) El valor de dureza intrínseco del aglutinante metálico está afectado por la microestructura cerámica que colinda la indentación. Mediante el método estadístico y la aplicación de modelos de capas delgadas (como por ejemplo el método de korkunsky *et al.*), permite determinar la dureza real del aglutinante metálico sin que esta esté afectada por la microestructura que colinda la indentación. Se ha observado que la dureza es de un 20% superior a la determida mediante el método estadístico.

Este TFG pretende servir de guía para futuros diseños de nuevas microestructuras, y de esta manera poder determinar todas las propiedades de un material usando solo una probeta.

8. Trabajo futuro

En trabajos futuros, se realizará la simulación por elementos finitos y se podrá acabar de caracterizar el material y así con todo el estudio poder comparar con otros estudios del WC-Co para ver si realmente es su substituto ideal.

9. Presupuesto

El coste del TFG se ha calculado a partir de los costes reales de mercado. Se han considerado los precios de hora máquina para un departamento dentro de la universidad. El coste de personal se ha supuesto en el caso de que se imputara un precio al autor del proyecto, se ha considerado también el coste de aprendizaje de utilización de maquinaria.

En **Tabla 8.1** se presenta el presupuesto asociado a la realización de este TFG. El presupuesto incluye los siguientes conceptos:

- i)* Coste de adquisición del Ti(C,N)-FeNi.
- ii)* Costes de la caracterización superficial así como de las huellas residuales. Se incluyen los costes de utilización de los equipos así como las horas de trabajo del técnico encargado. Preparación de muestras, la caracterización por nanoindentación, FESEM y la reconstrucción mediante el software informático AVIZO 9.1.
- iii)* Coste del trabajo realizado por el proyectista y director.

Tabla 8.1. Presupuesto de realización para el TFG.

	<i>Concepto</i>	<i>Coste por unidad</i>	<i>Unidades</i>	<i>Coste (€)</i>
Maquinaria	<i>FIB</i>	300€/h	8h	2.400 €
	<i>Licencia AVIZO 9.1</i>	8400€/und.	1und.	8.400 €
	<i>Ordenador</i>	780€/und.	1und.	780 €
	Total			11.580 €
Consumibles	<i>Pasta de diamante 3 µm</i>	75€/L	0,05 L	3,75 €
	<i>Pasta de diamante 6 µm</i>	83 €/L	0,05 L	4,15 €
	<i>Pasta de diamante 30 µm</i>	92€/L	0,05 L	4,60 €
	<i>Sílice coloidal</i>	150 €/L	0,05L	7,50 €
	Total			20 €
Dirección y realización	<i>Director</i>	60€/h	112h	6.720 €
	<i>Codirector</i>	40€/h	60h	2.400 €
	<i>Proyectista</i>	20€/h	810h	16.200 €
	Total			25.320 €
Cost total				36.920 €
Cost total + IVA (21%)				44.673,20 €

10. Bibliografía

- ¹ H. Besharatloo, *at al.*, XXXIV ENCUENTRO DEL GRUPO ESPAÑOL DE FRACTURA, vol. 1 (2017) 70-75 (pag).
- ² Gunnar F. Nordberg, Bruce A. Fowler, M. Nordberg. HANDBOOK ON THE TOXICOLOGY OF METALS. Academic Press, 2014, pp. 746-749.
- ³ Z. Viso, NO HAY COBALTO NI NÍQUEL PARA TANTOS COCHES ELÉCTRICOS. Artículo en: Nobbot, tecnología para las personas, 2017.
- ⁴ Derematerialia.com. (2018). Estructuras Cristalinas. [online] Available at: http://www.derematerialia.com/estructuras_cristalinas/ccc.html [Accessed 11 Mar. 2018].
- ⁵ V. Bonache, M. D. Salvador, D. Busquets y E. F. Segovia, FABRICATION OF ULTRAFINE AND NANOCRYSTALLINE WC-CO MIXTURES BY PLANETARY MILLING AND SUBSEQUENT CONSOLIDATIONS. Universidad Politècnica de Valencia, 2009.
- ⁶ Juan Carlos Gemignani, Maceira, Ruiz y Daniel Martinez Krahmer, METAL DURO FABRICACIÓN Y APLICACIONES EN MECANIZADO, 2013.
- ⁷ K. Dreyer, P. Dohmann, H. Holzhauser, M. Müller, H. Van den Berg y W. Weith. HARDMETALS FOR TOOLS AND WEAR PARTS STATE OF THE ART. Special Interest Seminar, PM World Congress, Granada, España, 1988.
- ⁸ A. Ying Peng, B. Hezhuo Miao, A. Zhijian Peng. DEVELOPMENT OF TiCN-BASED CERMETS: MECHANICAL PROPERTIES AND WEAR MECHANISM. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, pp. 78-89, 2013.
- ⁹ Matweb.com. (2018). Titanium Carbonitride (TiCN) PVD Coating. [online] Available at: http://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=5ffb257a8cc74b69a140046a34b5d61c [11/03/2018].
- ¹⁰ Pte.kle.cz (2018). Cobalto. [online] Availabe at: https://pt.kle.cz/es_ES/cobalto.html4 [10/05/2018]
- ¹¹ Pte.kle.cz (2018). Hierro. [online] Availabe at: https://pt.kle.cz/es_ES/hierro.html [10/05/2018]
- ¹² Pte.kle.cz (2018) Niquel. [online]: https://pt.kle.cz/es_ES/niquel.html [10/05/2018]

-
- ¹³ M. Dios, I. Kraveva, Z. González, P. Alvaredo, B. Ferrari, E. Gordo y R. Bermejo. MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TI(C,N)-BASED CERMETS FABRICATED THROUGH DIFFERENT COLLOIDAL PROCESSING ROUTES, 2017.
- ¹⁴ K.H.J. Buschow. ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS: SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol.10, Cermets and Hardmetals. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2001, pp. 1118-1123.
- ¹⁵ Treibacher industrie AG: Hardmetals and cermets: <https://www.treibacher.com/es/business-units/hard-metals-and-energy-storage>, [16/03/2018]
- ¹⁶ Boletín industrial (2018) [online]: <http://www.boletinindustrial.com/producto-imagen.aspx?pid=56258> [25/05/2018]
- ¹⁷ Mercado libre: <https://articulo.mercadolibre.com.ar/MLA-681668574-juego-herramientas-torno-metal-duro-widia-8-piezas-12- JM> [25/05/2018]
- ¹⁸ Mercado libre: <https://articulo.mercadolibre.com.ve/MLV-494785556-mechas-18-tungsteno-widia-titanio-dremel-pcb-cnc-08-317mm- JM> [25/05/2018]
- ¹⁹ Made in china (2018) [online]: https://es.made-in-china.com/co_ktdrill/product_Road-Mining-Teeth-W6-for-Asphalt-Pavement_hreogieyy.html [25/05/2018]
- ²⁰ EMAZE (2018) [online]: <https://www.emaze.com/@AOTTFWOQ> [25/05/2018]
- ²¹ TREIBACHER INDUSTRIE AG: CARBONITRUROS (2018) [online]: <https://www.treibacher.com/es/products/non-oxides/carbonitrides.html> [17/05/2018]
- ²² William D. Callister. INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES. Editorial Reverté, S.A, vol. 1, pp.38-42, 1995.
- ²³ J.E. Crespo Amorós, A.V. Nadal, S. Sánchez, D. Juárez. CUADERNOS DE INVESTIGACIÓN EN LA INGENIERÍA.Vol. 1, pp.68-71, 2014.
- ²⁴ Hyperphysics: Recorido libre medio (2018) [online]: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Kinetic/menfre.html> [14/02/2018]
- ²⁵ NPL (2004) [online]: http://publications.npl.co.uk/npl_web/pdf/matc149.pdf [21/04/2018]

- ²⁶ J. M. Meza, C. Chaves y J. M. Vélez. TÉCNICAS DE INDENTACIÓN: MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN CERÁMICAS DYNA. vol. 73, núm. 149, pp. 82-93, 2006.
- ²⁷ V. Lamelas. SYSTEMATIC CHARACTERIZATION OF THE MICROMECHANICAL BEHAVIOR OF INORGANIC MATRIX COMPOSITES: FROM MICROSTRUCTURAL ANALYSIS TO FINITE ELEMENT SIMULATION. Proyecto Final de Master de Ingeniería de Materiales, EEBE, UPC, 2017.
- ²⁸ J. Loubet, J. Georges, G. Meille. VICKERS INDENTATION CURVES OF ELASTOPLASTIC MATERIALS, In: P. J. Blau, B. R. Lawn (Eds), Microindentation techniques in Materials science and engineering ASTM STP 889, American Scoety for testing Materials, Philadelphia, PA, p. 72-89, (1986).
- ²⁹ D. Newey, M. A. Wilkins, H. M. Pollock. AN ULTRA-LOW LOAD PENETRATION HARDNESS TESTER, *J. PHYS. E. SCI. INSTRUM.*, 15 (1982) 119-122.
- ³⁰ J. B. Pethica, R. Hutchings, W. C. Oliver. Hardness measurement at penetration depth as small as 20 nm. *Phil. Mag. A* 48 (1983) 593-596.
- ³¹ W.C. Oliver y G.M. Pharr. AN IMPROVED TECHNIQUE FOR DETERMINING HARDNESS AND ELASTIC MODULUS USING LOAD AND DISPLACEMENT SENSING INDENTATION EXPERIMENTS. pp. 1564-1583, 1992.
- ³² L. Xiaodong y Bharat Bhushan. A REVIEW OF NANOINDENTATION CONTINUOUS STIFFNESS MEASUREMENT TECHNIQUE AND ITS APPLICATIONS. *Materials Characterization*, vol. 48, pp. 11-36, 2002.
- ³³ Keysight Technologies Studying the Mechanical Properties of Red Blood Cells with NanoVision (2018) [online]: <https://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5990-5020EN.pdf> [25/03/2018]
- ³⁴ O. Kuang-Shun, Y. Hong-Yi, C. Kuo-Shen. MECHANICAL CHARACTERIZATION OF KMPRTM BY NONO-INDENTATION FOR MEMS APPLICATIONS. Department of Mechanical Engineering National Cheng-Kung , University Tainan, 2003.
- ³⁵ *Nano indenter from micro star technologies:*
<http://www.microstartech.com/index/NANOINDENTERS.pdf> [16/04/2018]
- ³⁶ Nanoscience: Microhardness Testing:
<https://www.nanoscience.com/technology/mechanical-testing-technology/microhardness-testing/> [16/04/2018]

³⁷ E. Jiménez-Piqué, Y. Gaillard, M. Anglada. INSTRUMENTED INDENTATION OF LAYERED CERAMIC MATERIALS. *Trans. Tech. Publications*. 333 (2007) 107-116.

³⁸ I. N. Sneddon. *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47.

³⁹ J.J. Roaa, E.Jimenez-Pique, C.Vergea, J.M.Tarragó, A.Mateo, J.Fairc y L.Llanes. INTRINSIC HARDNESS OF CONSTITUTIVE PHASES IN WC-COCOMPOSITES: NANOINDENTATION TESTING, STATISTICAL ANALYSIS,WC CRISTAL ORIENTATION EFFECTS AND FLOW STRESS FOR THE CONSTRAINED METALLIC BINDER.

⁴⁰ H. Besharatloo, J.J.Roa, M. Dios, A. Mateo, B. Ferrari, E. Gordo y L.Llanes. MICROMECHANICAL ANALYSIS ON TI(C,N)-FENI COMPOSITE: STATISTICAL METHOD AND FLOW STRESS DETERMINATION FOR THE METALLIX BLINDER. GEF 2017

⁴¹ iingen: ACCESO, MANEJO Y APLICACIONES DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (ALTA DEFINICIÓN) CON MICROANÁLISIS DE RAYOS X. Dr. Daniel de los Cobos Vasconcelos:
<http://www.iingen.unam.mx/esmx/BancoDeInformacion/MemoriasdeEventos/Microscopio%20Electrnico%20de%20Barrido/MicroscopioElectronicoBarrido.pdf> [20/05/2018]

⁴² G. Mobus and B. J. Inkson. NANOSCALE TOMOGRAPHY IN MATERIALS SCIENCE. *Materials Today*, vol. 10, no. 12, pp. 18–25, 2007.

⁴³ J.-J. Fernandez. COMPUTATIONAL METHODS FOR ELECTRON TOMOGRAPHY. *Micron*, vol. 43, no. 10, pp.1010–1030, 2012.

⁴⁴ P. A. Midgley, M. Weyland, T. J. V. Yates, I. Arslan, R. E. Dunin-Borkowski y J. M. Thomas. NANOSCALE SCANNING TRANSMISSION ELECTRON TOMOGRAPHY. *Journal of microscopy*, vol. 223, pp. 185–190, 2006.

⁴⁵ L. Salvo, P. Cloetens, E. Maire, S. Zabler, J. . Blandin, J. . Buffiere, W. Ludwig, E. Boller, D. Bellet y C. Josserond. *X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science*. *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 200, pp. 273–286, 2003.

⁴⁶ J. Deschamps, R. Stein y F. Léonard. CHARACTERISATION OF CONCRETE MICROSTRUCTURE BY X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY. Henry Moseley X-ray imagine Facility, University of Manchester, 2013.

⁴⁷ S. J. Pennycook and P. D. Nellist, SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY: IMAGING AND ANALYSIS. New York: Springer, 2011.

- ⁴⁸ Nanotechnology /Electron microscopy. *Wikibooks*.
https://en.wikibooks.org/wiki/Nanotechnology/Electron_microscopy [18/03/2018]
- ⁴⁹ M. K. Miller y R. G. Forbes. ATOM PROBE TOMOGRAPHY. *Materials Characterization*, vol. 60, no. 6, pp. 461–469, 2009.
- ⁵⁰ Universidad Politécnica de Valencia: Microscopia combinad de electrones e iones focalizados. (2018) [online]: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859073normalc.html> [17/05/2018]
- ⁵¹ Thermo Fisher scientific: An introduction to Electron Microscopy. (2018) [online]
<https://www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/applications/> [17/05/2018]
- ⁵² M. Phaneuf. APPLICATIONS OF FOCUSED ION BEAM MICROSCOPY TO MATERIALS SCIENCE SPECIMENS. *Micron*, vol. 30, no. 3, pp. 277–288, 1999.
- ⁵³ B. Holdford. THE USES OF DUAL BEAM FIB IN MICROELECTRONIC FAILURE ANALYSIS. pp 107-132, 2005.
- ⁵⁴ University of Pittsburgh: Dual Beam System. (2018) [online]
<http://www.nano.pitt.edu/node/254> [26/03/2018]
- ⁵⁵ V. M. Lenart, Nelson G. C. Astrath, R. F. Turchiello, G. F. Goya, S. L. Gómez. THERMAL DIFFUSIVITY OF FERROFLUIDS AS A FUNCTION OF PARTICLE SIZE DETERMINED USING THE MODE-MISMATCHED DUAL-BEAM THERMAL LENS TECHNIQUE. *Journal of Applied Physics*, febrero del 2018.
- ⁵⁶ Scai: Microscopía Electrónica de Barrido. (2018) [online]:
<http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html> [20/03/2018]
- ⁵⁷ L. isern arrom. TOMOGRAFÍA FIB-SEM DE DEFECTOS DE CORROSIÓN EN METAL DURO. Proyecto Final de Ingeniería de Materiales, ETSEIB, UPC, 2014.
- ⁵⁸ Universidad de Sevilla. (2018) [online]:
[http://master.us.es/masterma1/TfM_pdfs\(Julio11\)/Raul_Reina_Molina.pdf](http://master.us.es/masterma1/TfM_pdfs(Julio11)/Raul_Reina_Molina.pdf) [13/04/2018]
- ⁵⁹ A. Trejo, L. Herrera, R. Castro y M. Martínez. ESQUELETIZACIÓN DIGITAL SOBRE LA GEOMETRÍA DE DOS COMPLEJOS CELULARE. pp.192-203, 2014.